

SÉRIE A, N° 488
N° D'ORDRE:
512

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
MENTION SCIENCES

PAR

Egbert KUNST

1^{re} THÈSE. — APPLICATION DE LA MÉTHODE DE DIFFUSION DE LA LUMIÈRE A
QUELQUES PROBLÈMES DE PHYSICO-CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 Décembre 1949 devant la Commission d'examen.

MM. J. CABANNES	<i>Président.</i>
E. BAUER	} <i>Examineurs.</i>
G. CHAMPETIER	

SOCIÉTÉ D'ÉDITIONS J. B. WOLTERS S.-A.
GRONINGUE — DJAKARTA

1949

APPLICATION DE LA METHODE DE DIFFUSION DE LA LUMIERE A QUELQUES PROBLEMES DE PHYSICO-CHIMIE MACROMOLECULAIRE

SÉRIE A, N° 488

N° D'ORDRE:

512

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
MENTION SCIENCES

PAR

Egbert KUNST

1^{re} THÈSE. — APPLICATION DE LA MÉTHODE DE DIFFUSION DE LA LUMIÈRE A
QUELQUES PROBLÈMES DE PHYSICO-CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 Décembre 1949 devant la Commission d'examen.

MM. J. CABANNES	<i>Président.</i>
E. BAUER	} <i>Examineurs.</i>
G. CHAMPETIER	

SOCIÉTÉ D'ÉDITIONS J. B. WOLTERS S.-A.
GRONINGUE — DJAKARTA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	WYART	T Minéralogie
A. DENJOY	T Théorie des Fonctions, et Topologie.	TEISSIER	T Zoologie.
L. LUTAUD	T Géographie physique et géologie dynamique.	MANGENOT	T Biologie végétale.
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	P. AUGER	T Physique quantique et relativité.
Robert LÉVY	T Physiologie comparée . .	MONNIER	Physiologie générale.
Henri VILLAT	T Mécanique des fluides et applications.	PIVETEAU	T Géologie.
Ch. JACOB	T Géologie.	ROCARD	T Physique.
P. PASCAL	T Chimie générale.	H. CARTAN	T Mathématiques.
Mme RAMART-LUCAS	T Chimie organique	SCHAEFFER	T Physiologie des fonctions.
FOCH	T Mécanique physique et expérimentale.	LAFFITTE	T Chimie (P. C. B.)
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale.	FAVARD	Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
De BROGLIE	T Théories physiques.	COULOMB	T Physique du globe
JOB	T Chimie générale	Mlle COUSIN	Biologie animale (P.C.B.).
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	CHRÉTIEN	Chimie (P.C.B.).
COMBES	T Physiologie végétale.	DRACH	Zoologie.
GARNIER	T Géométrie supérieure.	KASTLER	Physique.
PÉRÈS	T Mécanique rationnelle.	CHATELET	T Arithmétique et théorie des nombres.
HACKSPILL	T Chimie minérale.	EPHRUSSI	T Génétique.
LAUGIER	T Physiologie générale . . .	WURMSER	T Biologie physico-chimique.
TOUSSAINT	T Technique Aéronautique.	BAUER	T Chimie - Physique.
M. CURIE	T Physique (P. C. B.).	RIVIERE	Géologie (P. C. B.).
G. RIBAUD	T Hautes températures.	GAUTHIERET	Biologie Végétale (P.C.B.).
CHAZY	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LUCAS	Physique.
CROZE	T Physique théorique et phy- sique céleste.	A. THOMAS	Evolution des êtres orga- nisés.
DUPONT	T Théories chimiques.	ARNULF	Optique appliquée.
VALIRON	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	MAX MORAND	Physique.
BARRABÉ	T Géologie structurale et géologie appliquée.	SOLEILLET	Physique.
VAVON	T Analyse et mesures chi- miques.	FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.
G. DARMOIS	T Calcul des prob. et Phys. math.	DANJON	T Astronomie.
Jacques BOURCART	Géographie physique et Géologie dynamique	FROMAGEOT	Chimie Biologique.
AUBEL	T Chimie biologique.	LAPORTE	Physique générale et Ra- dioactivité.
Mme JOLIOT-CURIE	T Physique générale et Ra- dioactivité.	JANET	Ma'hématiques générales.
PLANTEFOL	T Botanique.	PETIT	T Biologie maritime.
CABANNES	T Recherches physiques.	QUENEY	T Météorologie et dynami- que atmosphérique.
GRASSÉ	T Évolution des êtres organisés.	GALLIEN	Biologie animale (P.C.B.).
PRÉVOST	T Chimie organique.	EICHHORN	Biologie végétale (P.C.B.).
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie	DE CUGNAC	Biologie végétale (P.C.B.).
CHAUDRON	T Chimie appliquée.	LAVAL	Physique (P. C. B.).
		Mlle CAUCHOIS	Chimie-Physique.
		THELLIER	Physique du Globe.
		AUDUBERT	Electrochimie.
		L'HÉRITIER	Génétique.
		GRIVET	T Radioélectricité.
		PONCIN	Mécanique des Fluides.
		THURY	T Mécanique appliquée.
		DUBREIL	Mathématiques générales.
		QUELET	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire .

R. UNIV.

CH. MONIER.

BIBLIOTHEQUE

LAUREN

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat: KUNST

Prénoms: Egbert Diederik

Date de la soutenance: 20 Décembre 1949

Numéro d'ordre: Serie A 488 — N°. 512.

KUNST (Egbert). — Application de la méthode de diffusion de la lumière à quelques problèmes de physico-chimie macromoléculaire. — *Groningue*, J. B. Wolters, 1950. Gr. in 8°, VIII + 70 p., fig.

Th. Sc. Doct. Univ. Paris. 1949. Serie A. 488. No 512

KUNST (Egbert). — Application de la méthode de diffusion de la lumière à quelques problèmes de physico-chimie macromoléculaire. — *Groningue*, J. B. Wolters, 1950. Gr. in 8°, VIII + 70 p., fig.

Th. Sc. Doct. Univ. Paris. 1949. Serie A. 488. No 512

KUNST (Egbert). — Application de la méthode de diffusion de la lumière à quelques problèmes de physico-chimie macromoléculaire. — *Groningue*, J. B. Wolters, 1950. Gr. in 8°, VIII + 70 p., fig.

Th. Sc. Doct. Univ. Paris. 1949. Serie A. 488. No 512

KUNST (Egbert). — Application de la méthode de diffusion de la lumière à quelques problèmes de physico-chimie macromoléculaire — *Groningue*, J. B. Wolters, 1950. Gr. in 8°, VIII + 70 p., fig.

Th. Sc. Doct. Univ. Paris. 1949. Serie A. 488. No 512

A MES PARENTS

A MA FEMME

TABLE DES MATIERES.

Chapitre I: Introduction	1
11. Historique de la diffusion de la lumière	1
12. But de ce travail; plan général	2
Chapitre II: Théorie de la diffusion de la lumière	3
21. Introduction	3
22. Diffusion de la lumière par une petite molécule isolée	3
23. Diffusion de la lumière par un grand nombre de petites molécules	4
24. Application aux solutions macromoléculaires	5
241. Onde diffusée par un segment d'une macromolécule en solution	6
242. Intensité de la lumière diffusée par une solution très diluée de molécules petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière	7
243. Modifications pour les concentrations finies et les molécules de dimensions comparables à la longueur d'onde	9
244. La constante A_2	11
25. Influence de la distribution des poids moléculaires	13
26. Etat de polarisation de la lumière diffusée	14
Chapitre III. Théories de la viscosité des solutions macromoléculaires	15
31. Introduction	15
32. Particules rigides	15
33. Théorie de la particule équivalente	16
34. Chaînes perméables	17
35. Comparaison des théories anciennes avec l'expérience	17
36. Théories de la particule imparfaitement perméable	18
361. Théorie de <i>Brinkman</i> et de <i>Debye</i> et <i>Bueche</i>	19
362. Théorie de <i>Kirkwood</i> et <i>Riseman</i>	20
37. Comparaison des théories de la particule imparfaitement perméable avec l'expérience	21
38. Remarques générales	21
Chapitre IV: Appareillage et calcul	23
41. Description de l'appareil à diffusion de la lumière	23
42. Etalonnage	25
43. Mesure des différences d'indice de réfraction	27
44. Préparation des solutions	27
45. Description d'une série de mesures complète	28
46. Mesure des viscosités intrinsèques	30

Chapitre V: Résultats expérimentaux	32
51. Comparaison de mesures de poids moléculaire par osmométrie et par diffusion de la lumière	32
52. Polystyrène	33
521. Relations entre poids moléculaire, dimensions moléculaires, solvant et température	33
522. Viscosité	38
523. Discussion des théories anciennes	40
524. Vérification de la théorie de <i>Brinkman, Debije</i> et <i>Bueche</i>	41
525. Vérification de la théorie de <i>Kirkwood</i> et <i>Riseman</i>	43
526. Conclusions	45
53. Polyisobutylène	46
531. Relations entre poids moléculaire, dimensions moléculaires, solvant et température	47
532. Viscosité	49
Chapitre VI: Adsorption préférentielle	52
61. Introduction	52
62. Expression formelle	52
63. Interprétation thermodynamique	53
64. Discussion de la valeur de P_{12}	54
65. Données expérimentales	55
66. Données d'autres auteurs	58
Remerciements	60
Références	61
Résumé	63
Samenvatting	66

Chapitre I.

INTRODUCTION.

11. Historique de la diffusion de la lumière.

La diffusion de la lumière dans les milieux colloïdaux, phénomène auquel est surtout lié le nom de *Tyndall*, est connue depuis très longtemps, mais ce n'est qu'en 1899 que *Lord Rayleigh*¹⁾ reconnut que les molécules elles-mêmes pouvaient agir comme centres de diffusion. Il a montré par exemple, que la couleur du ciel n'était pas dûe, comme on le supposait jusqu'alors, à des gouttelettes d'eau suspendues dans l'atmosphère, mais qu'on pouvait l'attribuer à la diffusion de la lumière par les gaz atmosphériques. La notion du corps optiquement vide, (que constituait, pour *Tyndall*, tout corps parfaitement pur) devait donc disparaître, ou tout au moins prendre un sens beaucoup plus restreint.

Bientôt après, les recherches sur la diffusion moléculaire de la lumière se multipliaient. Je ne puis ici m'étendre sur les progrès expérimentaux et théoriques réalisés dans ce domaine, que l'on peut trouver exposés en détail dans le livre de *M. Cabannes*²⁾.

C'est dans la partie théorique de cette thèse que j'exposerai la transition entre la théorie classique de la diffusion de la lumière et les travaux, beaucoup plus récents, ayant trait aux applications dans le domaine des macromolécules.

En laissant de côté les travaux sur la diffusion de la lumière (qu'on peut à peine considérer comme une diffusion moléculaire) par les colloïdes dans le sens classique du mot, nous citerons d'abord, parmi les travaux récents, ceux de *Putzeys* et *Brosteaux*³⁾; ces auteurs ont déterminé les poids moléculaires de quelques protéines, par comparaison avec une protéine de poids moléculaire connu. Toutefois ils ne se rendaient pas encore compte que la diffusion de la lumière était capable de donner des résultats absolus, sans référence à d'autres méthodes, pour la détermination du poids moléculaire. Ce n'est qu'en 1943, que *P. Debije*, cherchant à déterminer des poids moléculaires trop grands pour être mesurés osmométriquement, tirait toutes les conséquences des formules connues depuis longtemps⁴⁾. Un peu plus tard⁵⁾ il complétait sa théorie par l'analyse de la distribution angulaire de la lumière diffusée. La méthode fut aussitôt mise à l'épreuve par *P. P. Debije*⁶⁾ et par *Doty* avec plusieurs collabora-

teurs⁷⁻¹³), de sorte que la diffusion de la lumière peut déjà être considérée comme une méthode d'étude des propriétés des macromolécules, plutôt que comme un problème en soi. Cette constatation ne veut pas dire qu'il ne reste plus aucune difficulté dans son application, ou dans l'interprétation des résultats, mais que, dans ce travail, je m'en suis servi comme outil, sans m'efforcer à développer ou même seulement confirmer la méthode.

12. But de ce travail; plan général.

Le but de ce travail était d'étudier quelques problèmes, susceptibles d'être résolus par des méthodes de diffusion de la lumière. Ce sont des problèmes où il s'agit du poids moléculaire et des dimensions des macromolécules en solution, des relations de ces deux quantités entre elles et avec d'autres propriétés physico-chimiques, comme l'enthalpie libre de dilution et la viscosité.

On trouvera d'abord dans la partie théorique les formules utilisées dans l'analyse des expériences avec des indications sur leur fondement. C'est avec intention que je n'en ai pas donné les dérivations complètes, qu'on peut trouver dans la littérature citée.

Puis, j'ai donné un résumé des théories de la viscosité des solutions macromoléculaires, quantité qu'il est assez naturel de lier aux dimensions et poids moléculaires mesurés par diffusion de la lumière.

La partie expérimentale comprend d'abord la description de l'appareil et un exemple numérique d'une série complète de mesures, ensuite les résultats eux-mêmes. Les relations qu'il est possible d'établir entre les trois grandeurs: dimensions moléculaires, poids moléculaire et viscosité intrinsèque sont analysées. En faisant varier indépendamment les deux premières de ces quantités il est possible de vérifier les théories récentes de la viscosité des solutions macro-moléculaires d'une manière plus probante qu'il était possible de le faire auparavant.

Enfin des mesures dans des solvants mixtes sont discutées à l'aide de la notion d'adsorption préférentielle. Pour la première fois une explication semi-quantitative est donnée du comportement différent des différents précipitants.

PARTIE THEORIQUE.

Chapitre II.

THEORIE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE.

21. Introduction.

Dans ce chapitre je donnerai les formules les plus importantes utilisées pour interpréter la diffusion de la lumière par les solutions macromoléculaires.

Comme je l'ai déjà indiqué, je ne donnerai pas les dérivations complètes de ces formules, mais j'essaierai d'en dégager les bases. J'ai voulu éviter la discontinuité qu'on rencontre habituellement dans les formules pour passer des poids moléculaires aux dimensions moléculaires, par un raisonnement élémentaire, que je crois nouveau.

22. Diffusion de la lumière par une petite molécule isolée.

Considérons d'abord la lumière diffusée par une seule particule, *isotrope et petite par rapport à la longueur d'onde* de la lumière utilisée.

Si une particule est placée dans un champ électrique extérieur E , cette particule subira en général une polarisation, et son moment électrique p sera donné par:

$$(2, 1) \quad p = \alpha E$$

où α est la constante de proportionnalité, dite polarisabilité. Si le champ extérieur est constitué par une onde lumineuse plane, on a:

$$(2, 2) \quad E = E_0 \cos 2\pi/\lambda (x - ct)$$

où E_0 est l'amplitude, λ la longueur d'onde, x la distance dans la direction de propagation à partir d'un point arbitraire et c la vitesse de la lumière dans le vide.

Dans une particule placée à $x = x_0$, le moment induit sera donc:

$$(2, 3) \quad p = \alpha E_0 \cos 2\pi/\lambda (x_0 - ct).$$

La théorie électromagnétique de la lumière prouve que dans ce cas la particule rayonnera une onde lumineuse sphérique dont le champ électrique E' à une distance r sera:

$$(2, 4) \quad \begin{aligned} E' &= \frac{1}{c^2 r} (\partial^2 p^* / \partial t^2) \cdot \cos \varphi = \\ &= E_0 \alpha \frac{4\pi^2}{\lambda^2 r} \cos 2\pi/\lambda \cdot (x_0 - ct + r) \cdot \cos \varphi \end{aligned}$$

où p^* signifie que l'on doit prendre la valeur de p au temps $t^* = (t - r/c)$, et φ est l'angle entre les vecteurs électriques des rayons incident et diffusé. (Le vecteur électrique du rayon diffusé sera perpendiculaire à la direction de propagation du rayon, et se trouvera dans le plan défini par cette direction et le vecteur électrique du rayon incident).

L'intensité de la lumière diffusée dans une direction quelconque sera donnée par:

$$(2, 5) \quad I' = \overline{(E')^2} \cdot c/8\pi = \frac{16\pi^4 a^2 I_0 \cos^2 \varphi}{\lambda^4 r^2}$$

Cette formule s'applique à un faisceau incident linéairement polarisé d'intensité I_0 . Si le faisceau incident n'est pas polarisé, des considérations géométriques simples montrent que:

$$(2, 6) \quad I' = \frac{8\pi^4 a^2 I_0 (1 + \cos^2 \vartheta)}{\lambda^4 r^2}$$

où ϑ est l'angle entre les directions de propagation des rayons incident et diffusé.

Le flux total diffusé dans l'espace est trouvé par intégration sur la surface d'une sphère de rayon r :

$$(2, 7) \quad I_t' = \frac{128\pi^5 a^2 I_0}{3\lambda^4}.$$

23. Diffusion de la lumière par un grand nombre de petites molécules.

Pour trouver l'intensité de la lumière diffusée par un grand nombre de molécules, dans le cas le plus général, il ne suffit pas de multiplier simplement l'intensité donnée par une seule molécule par N , le nombre total de molécules. Il faut additionner les *vecteurs* électriques des ondes émises par chacune des molécules, en tenant compte de leur phase.

La conséquence de l'addition vectorielle sera en général, que l'intensité de la lumière diffusée sera plus faible que celle calculée par simple multiplication de l'expression valable pour une molécule par le nombre de molécules. Dans le cristal parfait, par exemple, où les positions des centres diffuseurs sont rigoureusement liées les unes aux autres, on peut toujours, pour chaque centre, en trouver un autre, qui diffuse une onde de phase exactement opposée (sauf pour certaines directions, où toutes les ondes auront la même phase: angles de Bragg dans les rayons-X). La diffusion de la lumière par un cristal parfait sera donc nulle (au zéro absolu).

Dans les liquides cette extinction sera beaucoup moins parfaite. Elle existera toujours, à cause de l'ordre à petite distance des molécules dans le liquide, mais le manque d'ordre à grande distance aura comme effet, que l'intensité résiduelle restera assez grande. C'est seulement pour les gaz parfaits, que la simple multiplication par le nombre de molécules de l'intensité diffusée par une molécule donne le résultat correct. Dans ce cas, il n'y a pas de corrélation entre les positions des différentes molécules, et en conséquence pas de relation entre les phases des ondes lumineuses diffusées par chaque molécule.

Afin de pouvoir effectuer l'addition vectorielle dans le cas général, il faut connaître la distribution exacte des centres diffuseurs dans l'espace. Dans la plupart des cas, cette distribution est inconnue mais, comme elle est déterminée par les mêmes grandeurs statistiques que certaines propriétés thermodynamiques (la compressibilité et, pour les mélanges, l'enthalpie libre partielle), on voit qu'il est possible de donner une expression pour la diffusion de la lumière, en utilisant ces grandeurs thermodynamiques. Ceci a été réalisé il y a longtemps par *Einstein* ¹⁴⁾, *Smoluchowski* ¹⁵⁾, *Debye* ¹⁶⁾ et *Zernike* ¹⁷⁾. Je n'ai pas l'intention de démontrer ou même de reproduire ici leurs formules. Celles-ci se présentent sous une forme extrêmement générale, pour les systèmes à un ou plusieurs composants. *Zimm* ¹⁸⁾ a montré pour le cas d'un liquide que la méthode „thermodynamique”, suivie par ces auteurs, conduit au même résultat qu'un traitement plus „moléculaire” dans lequel l'addition vectorielle des ondes diffusées par les différentes molécules est effectuée explicitement, (moyennant quelques simplifications, qui trouvent d'ailleurs leur contre-partie dans des suppositions tacites de la théorie thermodynamique).

24. Application aux solutions macromoléculaires.

En appliquant les théories mentionnées plus haut aux solutions macromoléculaires, on a l'habitude d'y introduire quelques simplifications. On admet que l'expression pour l'intensité de la lumière diffusée peut être séparée en deux parties, l'une correspondant à la diffusion par le solvant pur, l'autre à une contribution de la substance dissoute. Cette séparation, bien que n'étant pas possible dans la théorie rigoureuse, est justifiée par un calcul approximatif des effets en question, tout au moins pour des solutions diluées. Dans la suite il sera donc souvent question de la diffusion „excédentaire” qui correspond à la différence entre les diffusions par la solution et par le solvant pur. La théorie thermodynamique donne une expression très satisfaisante de cette diffusion excédentaire, pourvu que les molécules soient petites

par rapport à la longueur d'onde de la lumière utilisée. Si au contraire les dimensions moléculaires lui deviennent comparables, des complications commencent à apparaître. On ne peut plus considérer les différentes régions d'une molécule comme étant situées au même endroit et en conséquence les ondes diffusées par ces régions présenteront des différences de phase, qui se traduisent par une destruction par interférence d'une partie de la lumière diffusée. Cette interférence intramoléculaire ne figure pas dans la théorie thermodynamique et il faut donc faire appel à des raisonnements à l'échelle moléculaire pour la compléter.

J'ai voulu éviter la discontinuité causée par l'usage simultané des deux images — moléculaire et thermodynamique —, en me plaçant, dès le début, au point de vue moléculaire. Dans les paragraphes suivants, où j'indique l'origine des formules utilisées dans la partie expérimentale, je me baserai surtout sur une publication de *Zimm*¹⁹). Je l'ai complétée par un essai de dérivation d'une expression pour l'onde lumineuse diffusée par un seul segment d'une macromolécule en solution. Je ne prétends pas que cette dérivation remplace les traitements plus rigoureux d'autres auteurs: il s'agit seulement de montrer comment s'introduisent dans l'image moléculaire les grandeurs macroscopiques de la formule finale, notamment l'indice de réfraction.

241. *Onde diffusée par un segment d'une macromolécule en solution.*

On admet que formellement les équations (2, 4) — (2, 7) sont valables pour la diffusion excédentaire causée par le remplacement dans un liquide d'une molécule par une particule ayant d'autres propriétés optiques. Il reste seulement à déterminer quelle valeur il faut prendre pour la polarisabilité α afin d'arriver au résultat correct.

Comme il est habituel dans la statistique des solutions macromoléculaires, la macromolécule est considérée comme étant divisée en segments, choisis de telle sorte que chaque segment occupe la place qu'aurait occupée une molécule du solvant dans le solvant pur. Du point de vue de la diffusion de la lumière on peut donc se représenter la solution comme le solvant pur, dans lequel on a introduit, aux endroits où se trouvent les segments des molécules dissoutes, une polarisabilité „excédentaire” (positive ou négative), dont la grandeur est encore à déterminer. Cette grandeur se calcule de la manière suivante.

Soit un cm^3 de solution de concentration $= c$ (g/cm^3), dans lequel nous substituons un segment (poids $= \delta c$) à une molécule du solvant.

La concentration augmente de δc , la constante diélectrique de $\delta \epsilon$. (Il s'agit de la constante diélectrique pour les fréquences lumineuses, donnée par $\epsilon = n^2$, où n est l'indice de réfraction.)

La polarisation totale du cm^3 dans un champ extérieur E augmente en conséquence de $\delta p = \frac{\delta \epsilon}{4\pi} E$. Ce changement est localisé dans le segment introduit; il faut donc lui attribuer une polarisabilité excédentaire:

$$(2, 8) \quad \Delta \alpha = \delta \epsilon / 4\pi = \frac{\delta c}{4\pi} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial c}$$

La diffusion excédentaire se calcule maintenant comme si elle était la diffusion par un système de particules, qui ont chacune une polarisabilité α , donnée par (2, 8), et qui sont arrangées dans le vide comme l'étaient dans le liquide les segments du polymère.

242. *Intensité de la lumière diffusée par une solution très diluée de molécules petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière.*

En combinant (2, 8) avec (2, 4), on trouve pour le vecteur électrique de l'onde excédentaire, diffusée par un segment d'une molécule en solution:

$$(2, 9) \quad \Delta E' = E_0 \frac{4\pi^2}{\lambda^2 r} \cos \frac{2\pi}{\lambda} (x_0 - ct + r) \cdot \cos \varphi \cdot \delta c / 4\pi \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)$$

Pour obtenir une expression de l'intensité de la lumière diffusée par un grand nombre de segments, il faut de nouveau additionner les ondes émises par chaque segment en tenant compte de leur phase. Je le ferai d'abord pour un cas simple.

Si les molécules sont petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière utilisée, on peut considérer les segments d'une molécule comme se trouvant au même endroit. Dans ce cas on trouve l'onde diffusée par une molécule entière en multipliant l'expression (2, 9) par le nombre de segments d'une molécule.

Soit M le poids moléculaire de la substance dissoute, et N_a le nombre d'Avogadro. On a alors:

nombre de segments par molécule = $M/N_a \delta c$.

L'onde diffusée par une molécule devient:

$$(2, 10) \quad \Delta E_m = E_0 \frac{\pi}{\lambda^2 r} \cos \frac{2\pi}{\lambda} (x_0 - ct + r) \cdot \cos \varphi \frac{M}{N_a} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)$$

Si de plus les molécules sont réparties au hasard dans la solution,

(condition remplie seulement pour les dilutions infinies ou si chaleur et entropie de mélange répondent à des conditions spéciales), on peut calculer l'intensité totale de la lumière diffusée en multipliant l'intensité pour une molécule par le nombre de molécules. Par analogie avec la formule (2, 5) l'intensité par molécule est:

$$(2, 11) \quad \Delta I'_m = \frac{\pi^2 I_0 \cos^2 \varphi}{\lambda^4 r^2} (\partial \varepsilon / \partial c)^2 \frac{M^2}{N_a}$$

(lumière incidente linéairement polarisée).

On peut également écrire une formule analogue à (2, 6) et finalement à (2, 7):

$$(2, 12) \quad \Delta(I'_m)_t = \frac{8\pi^3 I_0 M^2 (\partial \varepsilon / \partial c)^2}{3\lambda^4 N_a^2}$$

Comme le nombre de molécules par cm^3 peut être représenté par: cN_a/M , l'intensité excédentaire totale diffusée dans toutes les directions par un cm^3 de la solution, devient:

$$(2, 13) \quad \Delta(I'_s)_t = \frac{8\pi^3 M c (\partial \varepsilon / \partial c)^2 I_0}{3\lambda^4 N_a} = \frac{32\pi^3 M c n^2 (\partial n / \partial c)^2 I_0}{3\lambda^4 N_a}$$

où n est l'indice de réfraction (ε étant égal à n^2 par définition). Dans la littérature sur la diffusion de la lumière on se sert habituellement de la turbidité τ , définie par

$$(2, 14) \quad \tau = \frac{1}{l} \ln(I_0/I_l),$$

où I_l est l'intensité résiduelle du faisceau incident, après qu'il a parcouru une distance l dans le milieu diffusant. La définition de τ a la même forme que celle du coefficient d'absorption dans les milieux colorés. Dans ce cas l'intensité disparue est transformée en d'autres formes d'énergie; dans la diffusion, l'énergie reste sous la même forme et on retrouve toute l'intensité disparue du faisceau incident, dans d'autres directions.

Pour les faibles valeurs de τ , la turbidité est égale à l'intensité totale diffusée dans toutes les directions par cm^3 et par unité d'intensité incidente.

On peut donc écrire au lieu de (2, 13)

$$(2, 15) \quad \Delta\tau = \frac{32\pi^3 M c n^2 (\partial n / \partial c)^2}{3\lambda^4 N_a}$$

Cette formule, où ne figurent que des grandeurs mesurables, montre qu'il est possible de déterminer le poids moléculaire de la substance dissoute par une mesure de turbidité et une mesure de différence

d'indice de réfraction, pourvu que les conditions: molécules réparties au hasard et petites par rapport à la longueur d'onde, soient remplies.

243. *Modifications pour les concentrations finies et les molécules de dimensions comparables à la longueur d'onde.*

Dans le cas général où les deux conditions posées dans le paragraphe précédent ne sont pas remplies, l'addition vectorielle des ondes diffusées par les différents segments est moins facile. Il faut en effet, connaître la disposition dans l'espace des segments. Comme dans la grande majorité des cas cette distribution aura une symétrie radiale, on peut l'exprimer par la probabilité de trouver un segment à une distance r d'un segment donné.

Dans l'expression de cette probabilité on peut distinguer deux termes, l'un exprimant la configuration des segments d'une seule molécule, l'autre exprimant la distribution des segments des autres molécules autour d'un segment d'une molécule donnée. Le premier de ces termes est considéré comme étant indépendant de la concentration en première approximation.

Pour calculer ce terme, il faut choisir un modèle de la molécule. Celui qu'on choisit habituellement pour représenter les molécules en chaîne, dont il est question dans ce travail, est le modèle de la pelote statistique, introduit par *Eyring*²⁰⁾, *Delange*²¹⁾ et surtout *Kuhn*²²⁾. Quelle que soit la forme précise de ce modèle, avec ou sans rotation libre autour des liaisons C—C, le résultat essentiel pour notre problème qui est indépendant d'hypothèses particulières, est que le carré moyen $\bar{r}^2$ de la distance entre deux segments de la chaîne est proportionnel au nombre Z de segments qui les séparent dans la chaîne, pourvu que Z ne soit pas trop petit.

En appliquant cette relation à la distance R entre les segments terminaux de la chaîne, on trouve que $\bar{R}^2$ est proportionnel au nombre total de segments, donc au poids moléculaire. Je me servirai encore de cette relation plus loin.

La valeur exacte de $\bar{r}^2$ pour les petites valeurs de Z a peu d'importance, parce que les segments rapprochés ne contribuent que très faiblement à l'effet total.

A l'aide de la relation précédente, on peut calculer maintenant la distribution radiale moyenne des segments autour d'un segment donné et effectuer l'addition vectorielle nécessaire pour trouver l'intensité de la lumière diffusée. Ceci a été fait par *Debije*⁵⁾ et par *Zimm, Stein et Doty*²³⁾, qui arrivent au résultat:

$$(2, 16) \quad \Delta I_{\theta} = \Delta I_{00} \cdot P(\theta) = \Delta I_{00} \cdot 2/u^2 \cdot (e^{-u} - 1 + u)$$

où ΔI_{ϑ} est l'intensité excédentaire de la lumière diffusée sous l'angle ϑ avec le faisceau incident;

$\Delta I_{0^{\circ}}$ est l'intensité donnée par la formule (2, 11) (ou une formule analogue à (2, 6) si la lumière incidente n'est pas polarisée) et

$$u = (8\pi^2/3) (R/\lambda)^2 \sin^2 (\vartheta/2),$$

R étant la racine carrée du carré moyen de la distance entre les extrémités de la chaîne.

Cette formule a été établie en supposant que les indices de réfraction du solvant et du polymère ne diffèrent pas trop.

Un calcul semblable peut être fait pour d'autres modèles, comme une sphère ou un bâtonnet rigide, mais je ne donnerai pas le résultat ici, parce qu'il est de moindre importance pour le genre de molécules étudié dans ce travail.

La formule (2, 16), ne tenant pas compte des interférences intermoléculaires, n'est valable que pour une dilution infinie. *Zimm*¹⁹⁾ a montré comment on peut arriver à une expression qui reste valable pour des concentrations finies. Pour cela il faut calculer le deuxième terme de la distribution des segments, celui indiquant la probabilité de trouver un segment d'une molécule à une distance r d'un segment d'une autre molécule. Ce terme dépend évidemment de la concentration et des interactions entre les molécules. Le calcul complet pour lequel je dois renvoyer à la publication de *Zimm*, conduit au résultat suivant:

$$(2, 17) \quad \Delta \dot{I}_{\vartheta,c} = \Delta I_{0^{\circ},0} [P(\vartheta) - 2A_2MP^2(\vartheta)c + \dots]$$

où $\Delta I_{\vartheta,c}$ est l'intensité excédentaire de la lumière diffusée sous l'angle ϑ avec le faisceau incident par une solution de concentration c .

$\Delta I_{0^{\circ},0}$ est l'intensité donnée par la formule (2, 11) (comme dans (2, 16); $P(\vartheta)$ est la fonction P de la formule (2, 16) et A_2 est une constante dont il sera question plus loin.

Je transformerai encore cette formule pour l'adapter à l'usage que j'en ferai dans la partie expérimentale.

En écrivant:

$$H = \frac{32\pi^3 n^2 (\partial n / \partial c)^2}{3\lambda^4 N_a}$$

on peut écrire:

$$(2, 18) \quad \Delta \tau_{\vartheta,c} = HMc [P(\vartheta) - 2A_2MP^2(\vartheta)c + \dots]$$

et en prenant encore l'inverse des deux membres

$$(2, 19) \quad Hc / \Delta \tau_{\vartheta,c} = \frac{1}{M} \cdot \frac{1}{P(\vartheta)} + 2A_2c + \dots$$

C'est sous cette forme que j'utiliserai ultérieurement cette formule. La grandeur $\Delta\tau_{\vartheta,c}$ qui y figure est une grandeur purement formelle. Elle est définie comme la turbidité d'une substance, diffusant la lumière conformément aux lois valables pour les petites molécules, qui, sous les mêmes conditions géométriques, donnerait la même intensité de lumière diffusée sous un angle ϑ que la substance mesurée.

A l'aide des formules (2, 19) et (2, 16) il est maintenant possible de déterminer en même temps le poids moléculaire et les dimensions (caractérisées par R, la racine carrée du carré moyen de la distance entre les extrémités de la chaîne) des molécules dissoutes, en effectuant des mesures de l'intensité de la lumière diffusée à différentes concentrations et sous différents angles. J'exposerai dans la partie expérimentale comment les mesures et le calcul se font en pratique.

244. La constante A_2 .

La constante A_2 mérite encore une discussion plus approfondie. Si l'on écrit la pression osmotique d'une solution sous la forme:

$$(2, 20) \quad \Pi/cRT = 1/M + Bc + \dots$$

on peut montrer que $B = A_2$.

Or, on démontre en thermodynamique, que:

$$(2, 21) \quad \bar{G}_0 = -\Pi V_0$$

où $\bar{G}_0$ est l'enthalpie libre partielle du solvant et V_0 est le volume molaire du solvant. En écrivant donc:

$$(2, 22) \quad \bar{G}_0 = RTV_0c(1/M + A_2c + \dots)$$

on voit de nouveau apparaître A_2 comme un des coefficients du développement en série de l'enthalpie libre de mélange.

Comme les lois des solutions diluées ont la même forme que celles des gaz, on appelle souvent A_2 le deuxième coefficient du viriel, par analogie avec ce coefficient dans les gaz réels²⁴).

En utilisant les expressions de $\bar{G}_0$ données par Huggins²⁵), Flory²⁶) et d'autres, on trouve:

$$(2, 23) \quad A_2 = (1/2 - \mu)/V_0\varrho_p^2$$

où ϱ_p est la densité de la substance dissoute et μ est une constante semi-empirique, contenant la chaleur de mélange.

A_2 se compose d'une partie entropique et d'une partie énergétique. Dans (2, 23), le terme $\frac{1}{2}$ est entropique; il provient du développement en série du terme dit „paradoxal” dans l'entropie de mélange. Le terme μ contient outre une partie énergétique (la chaleur de mélange) aussi une partie entropique, provenant surtout du fait que tous les segments de la chaîne ont nécessairement, parmi leurs voisins, deux autres segments (sauf aux extrémités de la chaîne).

Quant à l'interprétation moléculaire du coefficient A_2 , il faut se rappeler qu'il représente les déviations de la distribution au hasard des molécules dans la solution.

Doty en a donné une discussion ²⁴⁾ dont je relèverai ici quelques points. Dans ce qui suit il faut entendre par énergie d'interaction entre solvant et substance dissoute, la différence d'énergie entre deux paires (molécule de solvant + segment de polymère) d'une part, et une paire de molécules du solvant + une paire de segments d'autre part. Si l'énergie d'interaction est négative, les segments préféreront des contacts avec des molécules du solvant aux contacts avec d'autres segments: il y aura une répulsion effective entre les segments. Si elle est positive, il y aura attraction effective entre segments.

Si l'énergie d'interaction est nulle, la distribution dans l'espace des segments ne se fera néanmoins pas tout à fait au hasard. Du fait des dimensions considérables des molécules, la présence d'une molécule dans un élément de volume donné, diminuera sensiblement la probabilité de trouver une autre molécule dans le même élément de volume. Il faut une certaine attraction effective entre les molécules pour compenser cette diminution du volume disponible.

$A_2 = 0$ ne veut donc pas dire que l'énergie d'interaction est nulle, mais qu'il y a une attraction entre molécules de la substance dissoute d'une valeur bien définie. Si l'attraction est plus grande que cette valeur, A_2 prendra une valeur négative. Celle-ci ne sera jamais très grande, parce que cela signifierait une forte attraction entre les molécules dissoutes, qui aurait pour conséquence leur agglomération et leur précipitation. On peut en effet démontrer que pour un poids moléculaire infini le point de précipitation est atteint pour $A_2 = 0$. Pour des poids moléculaires finis, de faibles valeurs négatives de A_2 sont possibles.

Si l'attraction entre les molécules n'est pas assez grande pour compenser la diminution du volume disponible et a fortiori s'il y a une répulsion effective entre les molécules dissoutes, celles-ci auront une tendance à se distribuer plus régulièrement dans la solution. La destruction par interférence de lumière diffusée sera donc plus importante,

et A_2 sera positif et d'autant plus grand que la répulsion est plus grande.

Il est clair que l'interaction énergétique, qui agit sur les contacts entre molécules, agit aussi sur la configuration des segments dans une seule molécule, et en conséquence sur les dimensions de cette molécule. Ce changement de dimensions pourrait encore de son côté influencer la partie entropique de A_2 . Il n'est donc pas étonnant que les dimensions moléculaires et le coefficient A_2 soient étroitement liés; j'en donnerai des exemples dans la partie expérimentale.

25. Influence de la distribution des poids moléculaires.

Il faut encore mentionner quelques conséquences du fait qu'en général, dans les solutions macromoléculaires, les molécules dissoutes ne sont pas identiques les unes aux autres.

Il est bien connu qu'on n'arrive jamais à isoler des fractions parfaitement homogènes, dont toutes les molécules aient le même poids moléculaire.

On démontre facilement, que le poids moléculaire M , qui figure dans la formule (2, 15) (et dans (2, 17) si on extrapole vers $c = 0$, $\vartheta = 0$) est le poids moléculaire moyen en poids $\bar{M}_w$, défini par:

$$\bar{M}_w = \sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i$$

où n_i est le nombre de molécules de poids moléculaire M_i .

Dans ce but je réécrirai la formule (2, 12), donnant l'intensité diffusée par une molécule sous la forme:

$$\Delta(I'_m)_t = Cte \cdot M_i^2$$

puis par les n_i molécules de poids moléculaire M_i :

$$\Delta(I'_i)_t = Cte \cdot n_i M_i^2$$

puis par toutes les molécules de polymère présentes:

$$\Delta(I')_t = Cte \cdot \sum n_i M_i^2$$

et enfin parce qu'on peut écrire: $c = Cte' \cdot \sum n_i M_i$

on a:

$$\Delta(I_s')_t = Cte'' \cdot c \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = Cte'' \cdot c \bar{M}_w$$

L'influence de la non-homogénéité des poids moléculaires sur la dépendance de l'intensité de la concentration et de l'angle, est plus difficile à analyser. *Zimm*¹⁹⁾ a indiqué quelle serait son influence sur la distribution angulaire de l'intensité diffusée. Il constate que les

dimensions qu'on trouve dans ce cas en appliquant les formules ordinaires, correspondent à la „moyenne Z” (définie pour une grandeur A, ayant n_i fois la valeur A_i comme:

$$\bar{A}_z = \frac{\sum n_i A_i^3}{\sum n_i A_i^2}, \text{ donc toujours plus grande que } \bar{A}_w).$$

Une vérification expérimentale de cette affirmation paraît pratiquement impossible, étant donnée la précision qu'il est possible d'atteindre dans les mesures.

Plusieurs auteurs, d'autre part, ont considéré l'influence qu'aurait la distribution des poids moléculaires sur la variation de l'intensité, avec la concentration. Selon certains d'entre eux²⁷⁻²⁸), cette dépendance serait assez fortement influencée par la distribution des poids moléculaires, mais une analyse plus rigoureuse de *Brinkman* et *Hermans*²⁹), a montré qu'il n'en est rien.

26. Etat de polarisation de la lumière diffusée.

Je n'ai pas encore parlé, jusqu'à présent, de l'état de polarisation de la lumière diffusée. Celui-ci a été l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques^{23, 30-39}). J'ai dans plusieurs cas effectué des mesures d'intensité des différentes composantes de la lumière diffusée et les valeurs que j'ai trouvées pour les différentes dépolarisations sont, d'accord avec celles d'autres auteurs, généralement très faibles. D'autre part, *Lontie*³³) a montré que les dépolarisations observées sont encore, pour une grande part, dues à une diffusion secondaire et au non-parallélisme du faisceau incident.

J'ai donc renoncé dans la suite, à des mesures de dépolarisation et aux corrections, d'ailleurs douteuses, qu'elles entraîneraient pour les poids moléculaires. Dans la plupart des cas je me suis contenté de mesurer la composante verticale de la lumière diffusée, le faisceau incident n'étant pas polarisé. J'ai préféré la mesure de cette composante à la mesure de la lumière diffusée complète, parce qu'on évite ainsi l'augmentation gênante de l'intensité diffusée sous des angles différents de 90°, par le facteur $(1 + \cos^2 \vartheta)$ de la formule (2, 6).

Chapitre III.

THEORIES DE LA VISCOSITE DES SOLUTIONS MACRO-MOLECULAIRES.

31. Introduction.

La viscosité des solutions macromoléculaires est une de leurs propriétés physico-chimiques les plus importantes qu'il est possible de lier aux dimensions des molécules. Cette propriété a été l'objet de très nombreuses études expérimentales et théoriques. Dans ce chapitre je donnerai un aperçu des différents types de théories proposés pour expliquer les faits expérimentaux.

32. Particules rigides.

Considérons d'abord les théories, utilisées depuis longtemps pour exprimer la viscosité des solutions colloïdales „classiques”, et plus particulièrement la théorie d'Einstein⁴⁰⁾, selon laquelle la viscosité η , d'une solution très diluée de particules sphériques, grandes par rapport aux molécules du solvant, sera donnée par:

$$(3, 1) \quad \eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi)$$

où η_0 est la viscosité du solvant

et φ est le volume total des particules par cm^3 de la solution.

On a donc:

$$(3, 2) \quad \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5 \varphi$$

ou, en posant $\varphi = Vc/m$, où V est le volume d'une particule, c la concentration en g/cm^3 et m la masse d'une particule:

$$(3, 3) \quad \eta_{sp}/c = 2,5 V/m.$$

(Si les particules ne sont pas des sphères, il faut remplacer le facteur 2,5 par un autre facteur, toujours plus grand, fonction de l'allongement et qui ne s'exprime pas analytiquement).

Dans le terme de droite de l'équation (3, 3) ne se trouvent plus que des propriétés caractéristiques des particules dissoutes. Comme les formules (3, 1—3) ne sont valables que pour une dilution infinie, en pratique on extrapole les résultats obtenus à des dilutions finies pour la concentration zéro, et on écrit:

$$(3, 4) \quad (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} = \{\eta\}.$$

La quantité $\{\eta\}$ s'appelle la viscosité intrinsèque, et c'est elle que toutes les théories essaient d'exprimer.

Dans beaucoup de cas il paraît avantageux, pour trouver $\{\eta\}$, de ne pas se servir de l'expression (3, 3), mais de prendre à sa place:

$$(3, 5) \quad \frac{\ln (\eta/\eta_0)}{c} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} = \frac{\ln (\eta_{sp} + 1)}{c} \quad 41)$$

la limite de cette expression si $c \rightarrow 0$ est évidemment la même que celle de l'autre expression, mais la pratique montre que les termes supérieurs qui contiennent la concentration et sont omis dans (3, 3) sont tels que $(\ln \eta_{rel}/c)$ est pratiquement indépendant de la concentration, ce qui réduit le nombre de mesures nécessaires et facilite l'extrapolation vers la concentration nulle.

33. Théorie de la particule équivalente.

Une première méthode pour appliquer la formule (3, 3) aux macromolécules, consisterait à calculer V et m à partir du poids moléculaire et de la densité du polymère à l'état solide. Dans ce cas $\{\eta\}$ serait toujours égal à l'inverse de la densité du polymère et indépendant du poids moléculaire, ce qui est en contradiction flagrante avec la réalité.

Si on veut retenir la formule (3, 3), il faut supposer qu'une quantité considérable du solvant est entraînée par la molécule. En partant du modèle de la chaîne statistique, dont j'ai déjà parlé dans le chapitre précédent, on peut calculer les dimensions extérieures moyennes de la molécule, et ensuite supposer que la molécule se comporte dans l'écoulement comme une sphère rigide ayant ces dimensions. Ceci a été fait par *Kuhn*²²⁾ et plus tard par *Hulburt*, *Harman*, *Tobolsky* et *Eyring*⁴²⁾. Comme les dimensions extérieures de la chaîne sont proportionnelles à R et comme R à son tour est proportionnel à $M^{1/2}$ (dans un solvant donné; voir page 9) on trouve:

$$(3, 6) \quad \{\eta\} \propto R^3/M \propto M^{1/2}.$$

Récemment, cette théorie a été étendue aux polymères de faible poids moléculaire, ou présentant de forts empêchements stériques par *Sadron* et ses collaborateurs⁴³⁾. La présence d'empêchements stériques, favorisant la position *trans*, aura comme conséquence qu'aux faibles poids moléculaires les molécules seront presque des bâtonnets tendus et que $\{\eta\}$ sera proportionnel à M^2 . Quand le poids moléculaire augmente, la molécule peut être représentée par des ellipsoïdes de moins en moins allongées, pour prendre finalement la forme d'une sphère; (3, 6) sera alors valable. Entre ces deux extrêmes, $\{\eta\}$ sera proportionnel à des puissances intermédiaires de M .

34. Chaînes perméables.

Au lieu de supposer que le liquide, qui se trouve à l'intérieur de la pelote, est entraîné par celle-ci dans son mouvement, on peut aussi admettre que le solvant passe librement entre les chaînons, agissant hydrodynamiquement sur chacun d'entre eux.

En faisant cette hypothèse, *Kuhn* ⁴⁴⁾, *Huggins* ⁴⁵⁾, *Hermans* ⁴⁶⁾ et *Kramers* ⁴⁷⁾ arrivent à des résultats semblables, à une constante numérique près. La formule de *Kramers*, qui a fait le calcul le plus complet, s'écrit:

$$(3, 7) \quad \{\eta\} = 1/36 \cdot (f/\eta_0) (R^2/m) N_a$$

où f est la force nécessaire pour déplacer un segment isolé de la chaîne à une vitesse égale à l'unité par rapport au solvant

— η_0 est la viscosité du solvant

— R est comme plus haut la racine carrée du carré moyen de la distance entre les extrémités de la chaîne

— m est la masse moléculaire d'un segment.

En faisant intervenir la proportionnalité de R à $M^{1/2}$, on trouve que la viscosité intrinsèque doit être proportionnelle au poids moléculaire.

Avant que la statistique des molécules en chaîne n'eût été mise au point, *Haller* ⁴⁸⁾ avait supposé que les segments de la chaîne étaient distribués uniformément dans un volume sphérique. En supposant la densité en segments la même pour tous les poids moléculaires, les dimensions linéaires de la sphère sont proportionnelles à $M^{1/3}$ et la viscosité intrinsèque devient proportionnelle à $M^{2/3}$.

35. Comparaison des théories anciennes avec l'expérience.

En 1930, *Staudinger* ⁴⁹⁾ postulait, en se basant sur des expériences faites sur les paraffines, que la viscosité intrinsèque était proportionnelle au poids moléculaire, ce qui constituerait une vérification des théories de *Kuhn*, *Huggins*, *Kramers* et *Hermans*. Mais peu après, on a trouvé de nombreuses exceptions à cette „loi”, et on peut même dire maintenant que les cas où la loi de *Staudinger* s'applique sont l'exception.

Dans la grande majorité des cas, les relations expérimentales entre viscosité et poids moléculaire peuvent être écrites :

$$(3, 8) \quad \{\eta\} = Cte \cdot M^a \quad 1 > a > 0,5.$$

Cette notation a été proposée pour la première fois par *Houwink* ⁵⁰⁾. La théorie de *Kuhn*, *Huggins*, *Kramers* et *Hermans* ne peut donc pas expliquer les faits expérimentaux.

La théorie de *Haller*, bien qu'en assez bon accord avec la relation expérimentale (3, 8) où α prend assez souvent des valeurs proches de $\frac{2}{3}$, ne peut pas non plus être retenue parce que l'hypothèse d'une distribution uniforme des segments avec la même densité pour tous les poids moléculaires est en désaccord avec les résultats expérimentaux sur les relations entre R et M (voir chapitre V).

Quant aux théories qui utilisent le modèle de la particule rigide, dans leur forme la plus simple (particules sphériques), elles affirment que la viscosité intrinsèque est proportionnelle à $M^{1/2}$, ce qui correspond seulement à une des formes limites de (3, 8) et n'explique pas non plus sa forme générale.

Les corrections pour la non-sphéricité peuvent améliorer cette situation, mais pour des poids moléculaires élevés, ces corrections disparaissent, tandis que la valeur de α dans (3, 8) reste plus grande que 0,5, même pour des poids moléculaires très hauts.

On peut maintenant supposer que la relation:

$$(3, 9) \quad R \propto M^{1/2}$$

n'est pas valable. En faisant cette hypothèse tous les contrôles des théories données plus haut deviennent sans valeur. On peut même rétablir l'accord de toutes les théories avec l'expérience en postulant des relations appropriées entre R et M .

C'est ici qu'intervient l'utilité des mesures directes de R , rendues possibles par la technique de la diffusion de la lumière.

Dans la partie expérimentale de ce travail, je reparlerai donc encore des théories provisoirement rejetées ici, pour les réexaminer en me servant des valeurs expérimentales de R . On verra que ce contrôle conduit aussi au rejet des théories anciennes.

36. Théories de la particule imparfaitement perméable.

Etant donné le désaccord entre l'expérience et les théories existantes sur la viscosité plusieurs auteurs ont essayé de refaire une théorie plus précise et plus conforme à la réalité. Ils partent tous d'une image semblable à celle de *Kuhn*, *Huggins* etc. c.à.d. de la particule perméable au solvant. Dans les théories anciennes, on supposait que chaque segment subissait le frottement hydrodynamique comme s'il était seul au sein du liquide. C'est cette simplification qu'on a voulu éviter dans les nouvelles théories où l'on tient compte justement de l'interaction hydrodynamique entre les segments. De cette interaction résulte en gros que les segments qui se trouvent à l'intérieur de la molécule sont „masqués” par les segments plus extérieurs, et qu'en

conséquence ils ne participent que faiblement au frottement total. On pourrait dire aussi que la molécule n'est que partiellement perméable.

361. *Théorie de Brinkman et de Debije et Bueche.*

Considérons d'abord les théories de *Brinkman* ⁵¹⁾ et *Debije et Bueche* ⁵²⁾ que je traiterai ensemble à cause de leur analogie. Dans toutes deux on remplace la molécule par un essaim sphérique de segments ou, autrement dit, par une sphère poreuse.

En écrivant les équations différentielles qui régissent l'écoulement autour de la sphère et dans la sphère, avec la condition d'égalité des forces à sa surface, on arrive à l'expression:

$$(3, 10) \quad \{\eta\} = \frac{4\pi R_s^3 N_a}{3M} \varphi(\sigma)$$

où R_s est le rayon de la sphère poreuse,

$$\varphi(\sigma) = 2,5 \frac{[1 + (3/\sigma^2) - (3/\sigma) \coth \sigma]}{1 + (10/\sigma^2) [1 + (3/\sigma^2) - (3/\sigma) \coth \sigma]}$$

$$\sigma = R_s \sqrt{k}$$

et k est la porosité pour laquelle les deux théories donnent des expressions différentes.

Quand σ devient très grand $\varphi(\sigma)$ tend vers 2,5 et l'on retrouve la formule (3, 3) pour une sphère imperméable de rayon R_s .

Pour calculer la porosité, les deux auteurs supposent que le nombre de segments par unité de volume est le même partout dans la sphère (mais différent pour différents poids moléculaires, à l'opposé de la théorie de *Haller* (page 17)). Dans le traitement de *Brinkman*, la porosité dépend d'une manière assez compliquée de ce nombre de segments. *Debije et Bueche* donnent une expression plus simple que j'utiliserai dans la suite; les résultats essentiels des deux théories sont semblables. Dans la théorie de *Debije et Bueche*, la porosité est inversement proportionnelle au nombre de segments par unité de volume de la sphère, et on a:

$$\sigma = R_s \sqrt{k} = R_s/L$$

$$1/k = 1/L^2 = (\nu f/\eta_0)$$

$$\nu = (3/4\pi) M/mR_s^3$$

ν étant le nombre de segments par unité de volume de la sphère. M et m sont respectivement les masses moléculaires de la molécule et du segment, f/η_0 est défini comme dans (3, 7).

L est une longueur caractéristique, mesurant une sorte de pénétration de l'écoulement dans l'intérieur de la sphère poreuse.

Si la porosité augmente indéfiniment, on doit retrouver la formule (3, 7) pour une pelote parfaitement perméable. En calculant la forme que prend (3, 10) quand σ tend vers zéro, *Debije* trouve que pour réaliser le raccord quantitatif, il faut poser:

$$(3, 12) \quad R_s = 0,527 R$$

R ici a sa signification habituelle (voir (3, 7)).

362. *Théorie de Kirkwood et Riseman.*

Comme on l'a vu dans la section précédente, on suppose dans la théorie de *Brinkman* et de *Debije* et *Bueche* que les segments sont uniformément répartis dans la sphère moléculaire. On le fait pour rendre le problème hydrodynamique soluble rigoureusement; *Debije* lui-même estime que la forme exacte de la distribution des segments dans la molécule aura peu d'influence sur le résultat final.

Dans la théorie de *Kirkwood* et *Riseman*⁵³), la distribution des segments dans la molécule est tirée de la statistique de la molécule en chaîne, ce qui correspond sans doute mieux à la réalité. Pour pouvoir calculer l'écoulement avec ce modèle plus compliqué, il faut sacrifier un peu de rigueur dans la partie hydrodynamique du calcul.

A cause de l'emploi explicite du modèle de la pelote statistique, la formule finale obtenue par ces auteurs a une forme tout à fait analogue à celle de la formule (3, 7). Les interactions hydrodynamiques (négligées dans (3, 7)) y figurent comme un facteur correctif.

Le résultat s'écrit:

$$(3, 13) \quad \{\eta\} = 1/36 \cdot (f/\eta_0) (R^2/m) N_a \cdot F(x)$$

où tous les symboles ont la même signification que dans (3, 7).

$F(x)$ est le terme correctif, tenant compte de l'interaction hydrodynamique; il est donné par:

$$(3, 14) \quad F(x) = (6/\pi^2) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \frac{1}{1 + x/\sqrt{k}}$$

$$x = (f/\eta_0) (6\pi^3)^{-1/2} \cdot M/mR$$

Pour $x = 0$, $F(x) = 1$, et l'on retrouve la formule (3, 7).

Pour voir quelle est la forme limite de (3, 13) quand x est très grand, on l'écrit sous la forme:

$$(3, 15) \quad \{\eta\} = 1/36 \cdot (6\pi^3)^{1/2} \cdot (R^3/M) N_a \cdot xF(x)$$

Quand x tend vers l'infini, $xF(x)$ tend vers une valeur constante, égale à 1,588. On retrouve donc la formule (3, 3) pour une sphère imperméable, à condition d'écrire: $R_s = 0,62 R$.

37. Comparaison des théories de la particule imparfaitement perméable avec l'expérience.

On a vu que les deux théories proposées dans la section 36 permettent de retrouver les formules (3, 3) et (3, 7) comme formes limites pour une porosité nulle ou complète. Si l'on admet la validité de (3, 9), ces deux cas correspondent aux valeurs limites de l'exposant α dans (3, 8) 0,5 et 1.

Pour des valeurs intermédiaires de la porosité, α peut prendre des valeurs comprises entre ces limites, et en ajustant convenablement les paramètres, on peut toujours arriver à trouver une valeur de α qui est en accord avec l'expérience pour un domaine restreint de poids moléculaires.

Si l'on considère un domaine très étendu de poids moléculaires, α augmente quand le poids moléculaire diminue et inversement (comme dans le traitement par *Sadron* de la particule équivalente).

C'est de nouveau la mesure directe de R et surtout celle de la variation indépendante de R et M , introduite pour la première fois dans ce travail, qui supprime ce qui reste d'arbitraire dans ce contrôle et qui rend possible une vérification plus probante. On en verra le résultat dans la partie expérimentale.

38. Remarques générales.

Il me reste à faire quelques remarques d'ordre général qui s'appliquent à toutes ou presque toutes les théories de la viscosité proposées jusqu'à présent.

La première est que les théories de la particule équivalente et de *Brinkman*, *Debye* et *Bueche*, partent d'une configuration moyenne des molécules. On aurait dû, pour arriver à un résultat correct, calculer la contribution à la viscosité de chaque configuration possible et prendre ensuite la moyenne, en tenant compte de la fréquence relative de chaque configuration.

Il est très difficile d'estimer quelle est l'influence sur le résultat final de cette approximation.

La deuxième remarque, que je dois, comme la précédente, à *M. Sadron*, et qui d'ailleurs a été faite aussi par *Doty*²⁴), peut être le plus facilement exprimée par un calcul quantitatif.

Prenons une solution de polystyrène, $M = 1\,000\,000$, dans le benzène. La diffusion de la lumière montre que la valeur de R dans ce cas est de 1120 Å environ. Ceci veut dire que le volume d'une molécule, prise comme une sphère de rayon $= 0,5 R$ environ, est de $0,74 \cdot 10^{-15}\text{ cm}^3$. Le volume qu'occupent les molécules dissoutes sera

donc déjà égal au volume total disponible si l'on a $1,35 \cdot 10^{15}$ molécules par cm^3 , c'est-à-dire une concentration de $2 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ environ, ce qui est considéré d'habitude comme une grande dilution.

Ceci signifie que, déjà aux faibles concentrations, toutes les molécules se touchent ou s'interpénètrent. On se demande alors s'il y a un sens à vouloir exprimer les viscosités intrinsèques, qu'on a l'habitude de mesurer à des concentrations de cet ordre de grandeur, par des théories ayant trait à des molécules séparées. Des mesures à des concentrations encore beaucoup plus faibles pourraient seules donner la réponse expérimentale.

Si nos extrapolations se révélaient fausses, une concordance éventuelle entre les théories et nos valeurs expérimentales, prendrait un caractère formel et ne prouverait plus rien sur l'exactitude des hypothèses faites dans la dérivation de ces théories.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Chapitre IV.

APPAREILLAGE ET CALCUL.

41. Description de l'appareil à diffusion de la lumière.

Quand j'ai entrepris la construction de mon appareil pour la mesure de la diffusion de la lumière, je ne disposais que de très peu de données sur les appareils utilisés par d'autres chercheurs, notamment en Amérique. Depuis, un article de *Zimm*¹⁹⁾ a donné des indications précises sur la construction d'un appareil analogue en beaucoup de points au mien. Il semble donc superflu d'entrer ici dans tous les détails de construction. Toutefois, je donnerai une description de ses points essentiels.

Plusieurs conditions étaient à remplir. L'appareil devait être capable de mesurer des intensités lumineuses de l'ordre de grandeur habituellement rencontré dans l'étude des solutions de hauts-polymères, et cela sous différents angles par rapport au faisceau incident, au moins entre 35° et 145° , avec une précision de l'ordre de 1 %. En outre, l'appareil devait être simple et réalisable sans faire appel à des techniques de haute précision; les mesures devaient pouvoir être faites avec des quantités de liquide aussi petites que possible. Plus tard, une autre condition venait encore s'ajouter à celles-là; la température de mesure devait être réglable dans des limites assez larges, et être maintenue à $0,5^\circ$ près.

L'appareil qui a été finalement mis au point est représenté par la figure 1, à laquelle se rapportent les lettres dans la description. La source de lumière (S) est un arc de mercure à haute pression (Philips „Philora HP 300"). Cette lampe est d'une grande brillance et ses caractéristiques spectrales permettent d'isoler des portions bien définies du spectre à l'aide de filtres. Une lentille (L_1) ($f = 5$ cm) projette une image de la source (qui est enfermée dans une boîte ventilée) sur un diaphragme rectangulaire (D, 2×6 mm), qui en isole la partie la plus brillante. Ce diaphragme se trouve au foyer d'une autre lentille (L_2 , $f = 5$ cm). Il en résulte un faisceau de lumière pratiquement parallèle de haute intensité, qu'on fait passer par un filtre en verre coloré (F) (Chance OB 1) qui isole les radiations de longueurs d'onde $4358 \text{ \AA}$ et $4050 \text{ \AA}$.

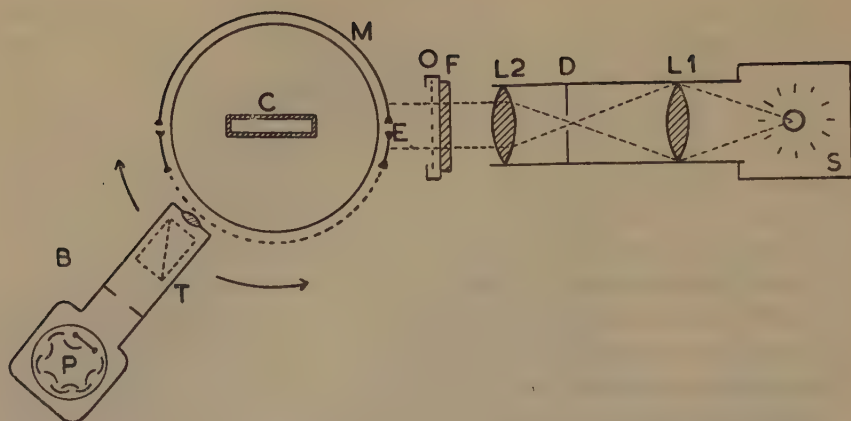


Figure 1.

Représentation schématique de l'appareil pour la diffusion de la lumière.
Pour l'explication des signes, voir le texte.

En tenant compte de la transmission du filtre, de l'intensité des deux raies dans le spectre de la lampe, de la caractéristique de la cellule photoélectrique et de la loi en $1/\lambda^4$, qui détermine la diffusion, on calcule une longueur d'onde moyenne effective de 4160 Å, qui a été utilisée dans les calculs.

Le faisceau lumineux passe ensuite par un obturateur (O) et par une ouverture rectangulaire (E, 2×6 mm), dans un cristallisoir rempli d'eau distillée qui sert: 1°) à éviter les réflexions totales dans la cuve de mesure, et 2°) de thermostat. A cet effet, sa température peut être réglée par un dispositif de chauffage, commandé par un thermomètre à contact réglable entre 15° C et 100° C et un relais (non représentés dans la figure).

Au milieu du cristallisoir se trouve la cuve de mesure (C), rectangulaire (30×5 mm), en verre collé avec une résine synthétique résistant à l'eau et aux solvants organiques („Araldite" Ciba). La lumière traverse la cuve en longueur, et la lumière diffusée est observée par l'une des faces latérales. Pour exclure la lumière parasite, le cristallisoir est enfermé dans un cylindre métallique (M), noirci à l'intérieur, pourvu d'ouvertures pour l'entrée et la sortie de la lumière incidente et d'une fente pour l'observation de la lumière diffusée. La cuve est tenue en place par le couvercle de ce cylindre, qui est en outre muni de caches pour empêcher l'entrée de lumière parasite dans le champ d'observation. Le cylindre est soutenu par un axe centré autour

duquel peut tourner un bras (B), qui porte le dispositif destiné à recueillir et mesurer la lumière diffusée. La position du bras peut être lue sur un rapporteur divisé en demi-degrés.

Le dispositif de mesure consiste en un tube (T), muni sur un côté d'une lentille ($f = 4$ cm), placée tout près de la fente d'observation du cylindre M. Elle projette une image d'une partie de la cuve C sur la face sensible d'une cellule photoélectrique (P) placée à l'autre extrémité du tube T. Dans le tube se trouve en outre un nicol qui peut être tourné afin de laisser passer seulement la lumière polarisée verticalement ou horizontalement. La cellule P est du type dit „à multiplication d'électrons" (RCA 931A). Elle est alimentée par 10 batteries de 103,5 V, assurant un régime très stable. Le courant photoélectrique est mesuré par un microampèremètre d'une sensibilité maxima de $3 \cdot 10^{-9}$ A par division. Un système de shunts permet de mesurer des courants jusqu'à $75 \cdot 10^{-6}$ A.

L'isolement du fil reliant l'anode de la cellule au microampèremètre est d'une grande importance. Le moindre contact de ce fil avec les autres fils, même isolés, alimentant la cellule peut causer des courants de fuite assez importants. C'est pourquoi ce fil est entouré d'une gaine métallique reliée à la terre.

Pour éviter des phénomènes de fatigue de la cellule, on n'admet la lumière que pendant le temps nécessaire pour la lecture du courant. De plus, quand les intensités lumineuses à mesurer sont grandes, on les réduit dans une proportion connue en fermant un diaphragme dans le faisceau primaire.

En prenant ces précautions, la fatigue de la cellule est négligeable, comme le montrent des mesures sur le même étalon, avant et après une grande série d'expériences.

42. Etalonnage.

Comme nous avons besoin de la valeur absolue de la turbidité pour la détermination des poids moléculaires, il faut étalonner au préalable l'appareil. Les conditions géométriques étant assez mal définies, le seul moyen possible est la comparaison des intensités mesurées avec l'intensité de la lumière diffusée par une substance de turbidité connue. Cette comparaison nous donne la grandeur $\Delta\tau_{\theta,c}$, définie dans la partie théorique (p. 11).

Comme corps de turbidité connue j'ai choisi le toluène, liquide facile à purifier (par séchage et distillation). (J'ai abandonné l'usage, comme étalon, du sulfure de carbone, préconisé dans des publications précédentes⁵⁴), parce que cette substance se décompose lentement à

la lumière, et surtout parce qu'elle ne fournit pas une diffusion constante malgré des purifications consécutives). La turbidité du toluène peut être déduite des mesures de *Peyrot*⁵⁵), d'où on tire les chiffres suivants:

Rapport de *Rayleigh* pour le benzène: $R = 34,8 (\pm 2,3) \cdot 10^{-6}$ ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$).

R (toluène)/ R (benzène) = 1,1.

Degré de dépolarisation de la lumière diffusée par le toluène: 0,47.

La turbidité est donnée par $\tau = (16/3)\pi R$ et $\tau \propto 1/\lambda^4$

La turbidité du toluène devient donc:

$$\tau_{tol.} = 1,1 \cdot \frac{16\pi}{3} \cdot 34,8 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{4358}{4160}\right)^4 = 7,73 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (\lambda = 4160 \text{ \AA})$$

Les composantes verticales et horizontales de la lumière diffusée sous 90° représentent des turbidités apparentes:

$$\tau_V = \frac{100}{147} \times \tau_{tol.} = 5,26 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}; \quad \tau_H = \frac{47}{147} \times \tau_{tol.} = 2,48 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Dans les observations entre toujours une petite quantité de lumière parasite. Celle-ci est d'intensité sensiblement égale pour les deux composantes; en prenant donc la différence des deux mesures correspondant à τ_V et τ_H , on fait abstraction de la lumière parasite.

$$\tau_V - \tau_H = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

Par cette méthode on étalonne un étalon secondaire de travail (bloc en verre de plomb de mêmes dimensions que la cuve de mesure). Dans chaque série de mesures, les intensités trouvées sont comparées avec celle diffusée par l'étalon, l'intensité de la source et la sensibilité de la cellule pouvant changer lentement.

Exemple d'étalonnage:

	Intensités (en unités arbitraires)
toluène, nicol vertical	55
toluène, nicol horizontal	30
	25
Etalon de travail (nicol vertical)	67

Turbidité apparente de l'étalon:

$$\tau_{ét} = 67/25 \cdot 2,78 \cdot 10^{-4} = 7,45 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Comme la valeur numérique primaire sur laquelle est basé cet étalonnage comporte déjà une erreur possible de 7 % environ, nous

ne pouvons pas espérer que l'ensemble de l'étalonnage ait une précision supérieure à $\pm 10\%$. La concordance entre les valeurs trouvées pour le poids moléculaire d'une fraction étroite de polystyrène par la diffusion de la lumière en utilisant cet étalon d'une part, et par osmométrie d'autre part, nous donne néanmoins confiance en l'exactitude de nos déterminations.

Par ailleurs, l'étalonnage s'élimine dans la mesure des dimensions des particules, les valeurs relatives ayant seules de l'importance. Ici n'interviennent donc que les erreurs inhérentes aux mesures elles-mêmes et peut-être à la théorie.

Prenant tout ensemble, on peut estimer l'erreur globale des poids moléculaires à 10% environ et celle des dimensions à 5% .

Malgré ces erreurs assez grandes, la méthode conserve son intérêt, parce qu'elle permet de mesurer des grandeurs inaccessibles par d'autres méthodes. L'osmométrie, très utile pour la détermination de poids moléculaires assez peu élevés, cesse d'être applicable aux polymères de poids moléculaire $= 10^6$ environ: dans ce cas, la pression osmotique ne devient mesurable avec assez de précision qu'à des concentrations de $5 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ environ et le manque de données à des concentrations plus faibles rend l'extrapolation vers $c = 0$ impossible.

L'intensité de la lumière diffusée, au contraire, croît en même temps que le poids moléculaire et les mesures deviennent plus précises pour les poids moléculaires élevés. *Debije*⁵⁶⁾ a montré qu'on peut ainsi atteindre des poids moléculaires de quelques dizaines de millions.

43. Mesure des différences d'indice de réfraction.

Outre les mesures d'intensité de la lumière diffusée nous avons besoin, pour la détermination des poids moléculaires, d'une mesure de la différence entre les indices de réfraction du solvant et de la solution. Cette différence est mesurée à l'aide d'un interféromètre (Zeiss), qui permet, avec une cuve de 5 mm d'épaisseur, d'atteindre une précision d'une unité dans le cinquième chiffre décimal. Quand on mesure une solution de $c = 10^{-2}$ g/cm³, on peut ainsi déterminer $\partial n/\partial c$ à une unité du troisième chiffre décimal près.

44. Préparation des solutions.

Dans presque toutes les mesures j'ai utilisé des fractions homogènes de polymères. Ces fractions sont obtenues par le procédé bien connu de précipitation. Elles sont d'habitude refractionnées afin d'obtenir une distribution plus homogène. Les précipités sont séchés au vide et

dissous dans le solvant choisi à une concentration de 10^{-2} g/cm³ environ. Avant les mesures, les solutions sont filtrées sur filtre en verre fritté (Pyrex no. 4). Dans quelques cas elles sont en outre centrifugées pendant quelques heures à 3000 tours/min. environ. Les concentrations des solutions sont déterminées par évaporation à l'étuve d'une quantité connue de liquide.

Les solvants sont tous distillés avant l'usage. Une pureté extrême des produits est de moindre importance, pourvu que ceux-ci ne contiennent pas d'impuretés sous forme de petites particules solides ou liquides.

Pour les mesures de $\partial n/\partial c$, le solvant avec lequel la solution est comparée, provient toujours du même stock qui est utilisé pour dissoudre le polymère.

Les polymères fractionnés provenaient de sources différentes.

Polystyrolène:

Trois échantillons ont été utilisés. Le premier était un polystyrolène commercial dont les fractions sont indiquées dans la suite par CI suivi d'un numéro.

Le deuxième avait été préparé en laissant une ampoule scellée, contenant du styrolène pur, distillé sous vide cathodique, pendant 24 heures dans une étuve à 125° C. Ses fractions sont désignées par PSH suivi d'un numéro.

Le troisième avait été préparé en laissant une ampoule de même composition pendant 6 mois dans un thermostat à 25° C. Ses fractions sont désignées par PSB, suivi d'un numéro.

Polyisobutylène:

Le polyisobutylène utilisé était un échantillon commercial provenant d'Amérique, désigné par B-160.

45. Description d'une série de mesures complète.

Une série de mesures complète se présente alors comme suit:

10. L'étalon de travail est mis dans l'appareil, le bras tournant placé à 90°, l'obturateur ouvert et on note la déviation de l'ampèremètre. Pendant les mesures suivantes on répète de temps à autre ce contrôle, pour s'assurer de la constance de la source et du dispositif de mesure.

Ici, comme dans la suite, on soustrait toujours la déviation de l'ampèremètre correspondant à la fermeture de l'obturateur. Cette déviation correspond aux émissions thermiques de la cellule photoélectrique et aux courants de fuite, sensiblement constants pendant la durée d'une mesure.

2°. La cuve étant remplie de solvant pur, on note la déviation de l'ampèremètre pour différentes positions du bras tournant. Ces positions sont choisies de sorte qu'on mesure la diffusion sous 135° , 110° , 90° , 70° , 55° , 45° . Généralement les angles lus sur le rapporteur ne sont pas égaux à ceux-là, à cause de la réfraction aux interfaces solvant — verre — eau. Une correction est faite, qui est calculée à partir des indices de réfraction de l'eau et du solvant utilisé.

Exemple: angle de diffusion: 45°

Solvant: benzène $n = 1,501$

$$\text{angle lu:} = \arccos (1,501/1,333 \cdot \cos 45^\circ) = 37^\circ$$

3°. 3 cm^3 de solution de concentration connue (2 à $5 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$) sont placés dans la cuve de mesure, et on note les déviations de l'ampèremètre comme pour le solvant. On répète la mesure après additions successives de quantités connues du solvant; on atteint ainsi au moins une concentration de 10^{-3} g/cm^3 , ou moins encore, si possible.

4°. La différence d'indice de réfraction entre solvant et solution est mesurée pour une concentration. (Elle est proportionnelle à la concentration, comme l'ont démontré Doty, Zimm et Mark⁸), et comme je l'ai pu constater à plusieurs reprises moi-même).

5°. Calcul.

Les déviations obtenues avec le solvant pur sont soustraites de celles mesurées avec les solutions, et les différences sont multipliées par $\sin \vartheta$, correction qui tient compte du fait que la cellule photoélectrique „observe” un volume du liquide diffusant proportionnel à $1/\sin \vartheta$. A l'aide de la turbidité connue de l'étalon, on calcule les valeurs de $\Delta\tau_{\vartheta,c}$ (voir p. 11).

La constante H est calculée à partir de $\partial n/\partial c$.

Pour chaque valeur de ϑ , $(Hc/\Delta\tau_{\vartheta,c})$ est extrapolé graphiquement vers $c = 0$. On doit obtenir des droites parallèles (pourvu que c soit assez petit), sinon, il est probable que les mesures sont fausses (présence d'impuretés colloïdales).

Les valeurs de $(Hc/\Delta\tau_{\vartheta,0})$ sont ensuite portées en fonction de $\sin^2 \vartheta/2$. On doit obtenir une courbe légèrement convexe vers l'axe des abscisses. En extrapolant vers $\vartheta = 0$ on trouve $1/M$, l'inverse du poids moléculaire. A partir du rapport $(Hc/\Delta\tau_{135^\circ,0}) : (Hc/\Delta\tau_{45^\circ,0})$ on trouve la valeur de R, racine carrée du carré moyen de la distance entre les extrémités de la chaîne, à l'aide d'un graphique fondé sur la formule (2, 16).

Exemple numérique:

Polymère: Polyisobutylène, fraction PIB 11

Solvant : *n*-heptane + 10 % propanol

$\partial n/\partial c = 0,145$ $n = 1,385$ $\lambda = 4160 \text{ \AA}$: $H = 7,40 \cdot 10^{-6}$

Diffusion de l'étalon = 100 divisions, $\tau_{ét} = 7,45 \cdot 10^{-4}$

Diffusion par les solutions (en divisions)

c	:	2,02	:	1,21	:	0,67	:	0	:	$\times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$
$\vartheta = 135^\circ$		1150		840		570		206		
110°		930		675		466		140		
90°		980		720		488		138		
70°		1205		870		612		160		
55°		1530		1140		792		218		
45°		2000		1550		1060		320		

Valeurs de $Hc/\Delta\tau_{\vartheta,c}$	correspondantes		valeur extrapolée.
$3,06 \cdot 10^{-6}$	2,77	2,62	$\rightarrow 2,37 \cdot 10^{-6}$
2,75	2,42	2,20	$\rightarrow 2,02$
2,42	2,10	1,93	$\rightarrow 1,71$
2,08	1,84	1,59	$\rightarrow 1,44$
1,90	1,62	1,44	$\rightarrow 1,22$
1,72	1,41	1,29	$\rightarrow 1,07$
			↓
			$Hc/\Delta\tau_{0,0} \quad 0,85 \cdot 10^{-6}$

Poids moléculaire: $M = 1/0,85 \cdot 10^{-6} = 1\,180\,000$

$$\frac{H/c\Delta\tau_{135^\circ,0}}{H/c\Delta\tau_{45^\circ,0}} = \frac{2,37}{1,07} = 2,22.$$

De cette valeur on tire: $R/\lambda = 0,44$.

On prend la valeur de λ dans la solution: $\lambda_{sol} = \lambda_{vide}/n = \frac{4160 \text{ \AA}}{1,385}$

$R = 1320 \text{ \AA}$.

46. Mesure des viscosités intrinsèques.

Les viscosités intrinsèques des solutions étaient mesurées avec des viscosimètres d'*Ostwald*, placés dans un thermostat maintenant une température déterminée à $0,1^\circ \text{ C}$ près. On mesure d'abord le temps d'écoulement du solvant (t_0) et ensuite celui des solutions de différentes concentrations (t_c), en commençant par la plus diluée. On a alors:

$$t_c/t_0 = \eta_{rel} \qquad \frac{\ln \eta_{rel}}{c} = \{\eta\}_c$$

En portant $\{\eta\}_c$ en fonction de la concentration, on obtient une droite, qu'on extrapole à $c = 0$, pour trouver la viscosité intrinsèque $\{\eta\}$.

En exprimant les concentrations en g/cm^3 , on trouve la viscosité intrinsèque en cm^3/g . Les théories traitées dans le chapitre III se servent des mêmes unités, mais dans la littérature on trouve d'habitude les viscosités intrinsèques exprimées en unités plus grandes d'un facteur 100 ou 1000 (concentrations en $\text{g}/100 \text{ cm}^3$ ou en g/litre). Les viscosités intrinsèques mesurées étaient reproductibles à quelques unités près, c.à.d. à 5 % environ, une précision plus grande ne pouvant être atteinte qu'avec des précautions spéciales. Je m'en suis contenté parce que les mesures des dimensions moléculaires comportent des erreurs d'un ordre de grandeur égal ou supérieur.

Chapitre V.

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

51. Comparaison de mesures de poids moléculaires par osmométrie et par diffusion de la lumière.

Pour contrôler l'étalonnage de mon appareil, j'ai comparé pour deux fractions de polystyrolène, les poids moléculaires obtenus en mesurant d'une part la diffusion de la lumière, d'autre part la pression osmotique.

La première fraction avait été préparée par un fractionnement double d'un polystyrolène commercial. Elle était dissoute dans le benzène. On trouve par diffusion de la lumière:

$$M = 260\,000 \quad A_2 = 4,5 \cdot 10^{-4} \quad R = 520 \text{ A.}$$

Par osmométrie:

$c = 3,8$	$2,8$	$1,6$	$\rightarrow 0$	$g/cm^3 \cdot 10^{-3}$
$\Pi = 6,2$	$4,2$	$2,2$		$mm \text{ benzène}$
$\Pi/c = 1,63$	$1,50$	$1,37$	$\rightarrow 1,15$	

La formule (2, 20) donne:

$$M = 249\,000 \quad A_2 = 4,4 \cdot 10^{-4}.$$

La deuxième fraction avait été préparée par dégradation ultrasonore d'une fraction de polystyrolène de poids moléculaire 800 000*). Elle était dissoute dans le toluène.

On trouve par diffusion de la lumière:

$$M = 109\,000 \quad A_2 = 3,5 \cdot 10^{-4} \quad R = 360 \text{ A environ.}$$

(La valeur de R est très peu sûre, parce qu'on se trouve ici à la limite inférieure d'application de la méthode).

Par osmométrie: $M = 108\,000 \quad A_2 = 3,7 \cdot 10^{-4}$.

L'accord entre les deux méthodes est donc très bon.

Si on peut douter de l'homogénéité de la deuxième fraction, cette mesure montre au moins que la valeur trouvée par diffusion de la lumière n'est pas trop grande, M_w ne pouvant jamais être plus petit que M_n .

*) L'irradiation ultrasonore a été faite par MM *Grabar* et *Prudhomme* à l'Institut Pasteur, Paris.

52. Polystyrène.

521. *Relations entre poids moléculaire, dimensions moléculaires, solvant et température.*

Dans la partie théorique, j'ai plusieurs fois constaté, que selon la statistique macromoléculaire, la relation entre poids moléculaire et dimensions moléculaires est de la forme:

$$(5, 1) \quad R^2 \propto M.$$

Cette constatation est sujette à quelques réserves. D'une part, elle est valable seulement si le nombre de segments indépendants d'une chaîne est grand. Cette condition peut être considérée comme remplie pour les poids moléculaires susceptibles d'être étudiés par la diffusion de la lumière (sauf, peut-être quelques molécules très rigides, comme certains dérivés de la cellulose).

D'autre part on ne tient pas compte dans la dérivation de (5, 1) du fait que les segments ont des dimensions finies et qu'en conséquence deux segments ne peuvent pas se trouver à la même place. Différents auteurs⁵⁷⁻⁶⁰) ont considéré l'influence de ce fait sur les relations $M \leftrightarrow R$, mais il est difficile d'estimer son importance.

Finalement, il faut évidemment, pour que (5, 1) soit valable, que tous les autres facteurs qui pourraient agir sur les dimensions soient constants, comme par exemple la température et la qualité du solvant. Pour discuter de l'influence de ces facteurs, il faut d'abord considérer de quoi dépend la configuration moyenne d'une macromolécule donnée.

Tout d'abord, cette configuration dépend de la longueur des liaisons C—C et de l'angle de valence, tous deux invariables.

Ensuite, il peut y avoir des empêchements stériques, capables d'exclure certaines configurations et pouvant subir eux-mêmes l'influence de la température.

Finalement, il y a les interactions entre substance dissoute et solvant, susceptibles de favoriser certaines configurations et pouvant elles-aussi, être influencées par la température.

Comme nous l'avons vu dans la section 244, ces interactions se trouvent exprimées dans la diffusion de la lumière par le coefficient A_2 ; plus ce coefficient est grand, plus la tendance de la molécule à s'enrouler sera grande et inversement. En caractérisant l'interaction avec le solvant par A_2 on y incorpore déjà l'influence de la température. L'influence de la température sur les barrières de potentiel ou empêchements stériques dans la molécule, demeure alors sa seule action indépendante.

Dans le tableau I on trouve, pour une fraction de polystyrène dissoute dans différents solvants, les valeurs de R et de A_2 à 25°C et à 60°C .

TABLEAU I.

Dimensions moléculaires et coefficient A_2 pour une fraction de polystyrène dans différents solvants à deux températures.

Fraction: PSH2

$M = 1\,750\,000$

Solvant	Température			
	25° C		60° C	
	R	A_2	R	A_2
benzène	1480 Å	$3,75 \cdot 10^{-4}$	1360 Å	$2,30 \cdot 10^{-4}$
„ + 20 % éthanol	1250	1,45	1240	1,55
„ + 30 % „	940 *	0	1160	1,1
„ + 38 % „	—	—	920 *	—0,1
„ + 50 % <i>n</i> -hexane	1120	1,0	1120	0,9
„ + 60 % „	925 *	0	1070	0,65
„ + 70 % „	—	—	930 *	0

Les points indiqués par un * sont en proximité immédiate du point de précipitation.

Dans la Fig. 2, R a été porté en fonction de A_2 pour cette même fraction, selon la suggestion de Outer et Zimm⁶¹).

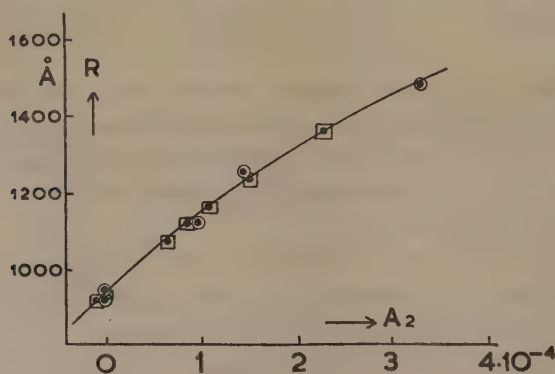


Figure 2.

Dimensions moléculaires en fonction du coefficient A_2 pour une fraction de polystyrène dans différents solvants à deux températures.

○ : 25°C . □ : 60°C .

On voit que pour les deux températures les points tombent sur la même courbe, ce qui indique, que l'influence de la température se

fait seulement sentir par l'intermédiaire du pouvoir solvant et non pas par une action sur les barrières de potentiel.

Une des conséquences du fait que R dépend uniquement de A_2 , est que R est toujours le même au point de précipitation, quel que soit le solvant ou la température. Ce fait a déjà été remarqué par *Alfrey*, *Bartovics* et *Mark* ⁶²⁾, *Flory* ⁶³⁾ et *Huggins* ⁶⁴⁾, qui trouvaient toujours la même viscosité en ce point. Ils y voient aussi la confirmation de l'hypothèse selon laquelle les facteurs de contrôle des contacts intermoléculaires et intramoléculaires seraient les mêmes.

En somme, on peut dire que, pour vérifier la relation (5, 1), il faut comparer, pour les différents poids moléculaires, des valeurs de R mesurées à la même valeur de A_2 .

Pour les bons solvants, cette condition est pratiquement remplie si on mesure les valeurs de R dans le même solvant. Des variations de la valeur de A_2 pour un certain couple solvant-polymère ne se font sentir que pour les poids moléculaires plus bas, où les dimensions moléculaires ne sont plus mesurables par la diffusion de la lumière.

Dans les mauvais solvants, les différences pourraient être appréciables plus tôt; il faudrait dans ce cas corriger les valeurs mesurées de R si on veut contrôler (5, 1).

Dans le tableau II se trouvent les valeurs de M , R et A_2 pour huit fractions de polystyrène dans le benzène. On voit qu'en effet les valeurs de A_2 sont très rapprochées, mais qu'une augmentation se fait déjà sentir pour le plus faible poids moléculaire mesuré.

TABLEAU II.

Poids moléculaire, dimensions moléculaires et coefficient A_2 pour huit fractions de polystyrène dans le benzène.

Fraction	M	R	A_2
CI 3	260 000	520 A	$4,50 \cdot 10^{-4}$
PSH 3	675 000	985	4,0
CI 2	1 000 000	1120	3,75
PSH 2	1 750 000	1480	3,75
PSH 1	2 300 000	1720	3,75
PSB 3	3 100 000	1910	3,8
PSB 2	4 000 000	2200	3,85
PSB 4	5 000 000	2600	3,7

Dans la figure 3, R a été porté en fonction de la racine carrée de M . Les points se trouvent bien sur une droite passant par l'origine, comme l'exige la formule (5, 1). De plus il n'y a pas de différence sensible entre les polystyrènes d'origine différente.

La figure porte aussi la valeur de R pour $M = 1\,000\,000$, donnée par *Debije* ⁵²⁾ comme la moyenne des résultats d'autres auteurs, et les valeurs mesurées par *Bueche* ⁶⁵⁾, en bon accord avec nos valeurs.

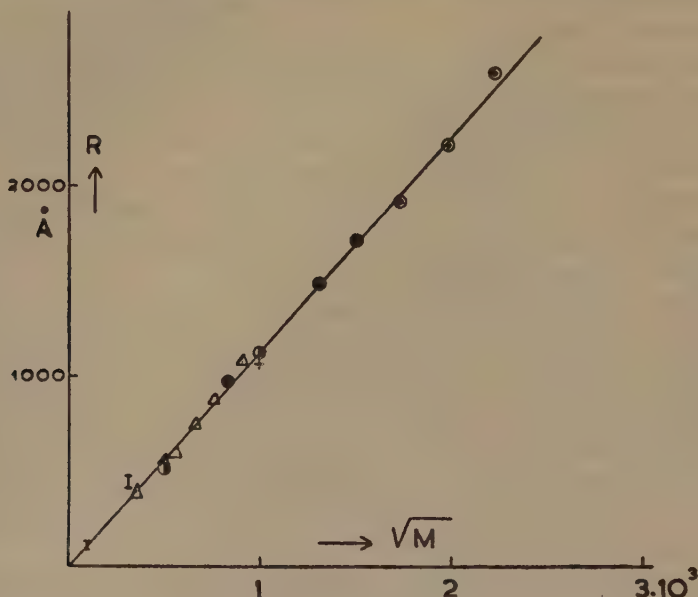


Figure 3.

Dimensions moléculaires en fonction de la racine carrée du poids moléculaire pour le polystyrène dans le benzène.

● : CI ● : PSH ○ : PSB + : *Debije et Bueche* ⁵²⁾
 Δ : *Bueche* ⁶⁵⁾ I : calculé à partir de la viscosité (p. 44)

Cette vérification de la formule (5, 1), malgré son apparence probante, n'a en vérité qu'une valeur très limitée. Il faut se rappeler que dans la dérivation de la formule (2, 16) utilisée pour déduire la valeur de R des mesures de diffusion de la lumière, *Debije* a déjà fait usage d'une relation générale dont (5, 1) n'est qu'une forme spéciale. La seule conclusion qu'on peut tirer des chiffres du tableau II, est donc, que la méthode est sans contradictions internes.

Les valeurs absolues de R devraient encore permettre quelques conclusions sur les barrières de potentiel qui s'opposeraient à la rotation libre autour des liaisons C-C. Ces barrières sont sans doute assez importantes car, même au point de précipitation, où il n'est plus question de préférence pour des contacts solvant-polymère, la valeur de R est encore plus de deux fois plus grande que la valeur calculée en supposant la rotation libre par la formule:

$$(5, 2) \quad R^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi} \quad 20-22)$$

où N est le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne principale, l est la longueur de la liaison C-C = 1,57 Å, et φ est le supplément de l'angle de valence C-C-C = 70,5°.

Cette formule donne pour la valeur de R d'une molécule de polystyrène de poids moléculaire = 1 000 000 : $R_0 = 300$ Å.

La valeur expérimentale dans le benzène est de 1120 Å, au point de précipitation elle est de 750 Å.

Pour calculer l'ordre de grandeur des barrières de potentiel qui causent cet allongement, on peut supposer que l'énergie d'interaction dépend d'une manière sinusoïdale de l'angle de rotation autour d'une liaison C-C. Les formules données par Benoit^{66, 67)} deviennent alors applicables. Pour la hauteur de la barrière en solution benzénique, par exemple, on trouve qu'elle est de 4,8 kcal.

Les mêmes formules permettent de calculer son coefficient de température: en passant de 25° C à 60° C, R devrait diminuer de 10 %. On a déjà vu qu'en réalité R diminue de 8 %, mais cette diminution peut être attribuée principalement à un changement de A_2 , dû à son tour au fait que la densité d'énergie cohésive du benzène change plus vite avec la température que celle du polymère.

(La partie énergétique de A_2 peut être écrite sous la forme:

$$A_2 \text{ (énerg.)} = - \frac{(\alpha_0 - \alpha_2)^2}{RT}$$

où α_0 et α_2 sont respectivement les racines carrées des densités d'énergie cohésive du solvant et du polymère. Le coefficient de température de α_0 est plus grand que celui de α_2 . Si α_0 et α_2 sont très rapprochés et $\alpha_0 \geq \alpha_2$, comme c'est le cas pour le couple benzène-polystyrène, l'augmentation du numérateur avec la température l'emportera sur celle du dénominateur. La valeur absolue de A_2 (énerg.) augmentera et A_2 diminuera en conséquence).

Au lieu de calculer les barrières de potentiel en se basant sur des valeurs de R dans un même solvant à différentes températures, on peut aussi le faire en changeant le solvant et la température, de sorte qu'on compare toujours des valeurs de R , mesurées à une même valeur de A_2 . J'ai fait ce calcul au point de précipitation, où A_2 est très voisin de 0 pour ce poids moléculaire élevé. En partant de la valeur $R = 750$ Å à 25° C, valable pour le point de précipitation, on calcule une barrière de potentiel de 2,4 kcal et une variation de R de 4 %, entre 25° C et 60° C, si on suppose que la barrière est

sinusoïdale. La variation mesurée est de 1 à 2 % seulement, mais il faut dire qu'on est ici très proche des limites de précision de la méthode.

Toutefois, l'ensemble des données sur la dépendance entre R , la température et A_2 donne l'impression que le modèle sinusoïdal de la barrière est trop simple. Elle est probablement d'une forme plus „carrée”, ce qui n'est pas surprenant quand on se rend compte du fait qu'elle est en grande partie due à l'encombrement des groupes latéraux de la chaîne, qui bloquent complètement une partie de la rotation et en laissent complètement libre le reste.

522. *Polystyrolène; viscosité.*

Il est évident que les mesures des dimensions moléculaires, rendues possibles par la technique de la diffusion de la lumière, peuvent être utilisées pour une vérification des formules donnant la viscosité des solutions macromoléculaires, où ces dimensions figurent toujours. Jusqu'à présent, on avait l'habitude de vérifier ces formules en y introduisant dès le début la relation (5, 1), et de considérer ensuite les relations entre poids moléculaire et viscosité seulement (dans un solvant donné). C'est le procédé utilisé même dans les publications les plus récentes⁶⁵⁾, et les dimensions moléculaires tirées de la diffusion de la lumière ne sont introduites qu'à la fin pour être comparées avec les dimensions déduites des formules pour la viscosité. Je crois que cette méthode ne permet pas de tirer tout le profit des possibilités expérimentales et qu'en conséquence les vérifications sont moins probantes. En outre, on dépend de la validité de (5, 1) et il est impossible de comparer des mesures faites dans différents solvants. Dans ce travail j'ai donc employé une méthode nouvelle dont l'essentiel est l'introduction, dès le début, dans les formules des valeurs expérimentales de M et de R , en me libérant de la relation (5, 1) dont la validité, comme nous l'avons vu, est sujette à trop de restrictions. Le seul paramètre inconnu qui reste alors dans les formules que nous voulons vérifier, notamment (3, 10) et (3, 15), est le facteur f/η_0 . Pour pouvoir comparer des mesures dans différents solvants, il faut considérer ce facteur comme une constante. Cette approximation est essentielle si l'on veut analyser la dépendance entre viscosité et dimensions à poids moléculaire constant, parce que, pour changer R , il faut changer de solvant.

La supposition que f/η_0 est une constante est théoriquement justifiée par le fait que f est proportionnel à η_0 , si on considère le segment comme une sphère obéissant à la loi de *Stokes*. (Cette loi n'est valable

que pour des sphères, grandes par rapport aux molécules du solvant, mais la proportionnalité de f à η_0 reste valable même pour des parti-

TABLEAU III.

Dimensions moléculaires et viscosité intrinsèque pour huit fractions de polystyrolène dans différents solvants à deux températures.

Fraction	M	Solvant	temp.	R	{ η }
PSH 3	675 000	benzène	25° C	985 A	173 cm ³ /g
		" + 20 % éthanol	25° C	850	138
		" + 30 % "	25	670	73
CI 2	1 000 000	benzène	25	1120	195
		"	60	1020	181
		" + 20 % éthanol	25	930	148
		" + 20 % "	60	950	141
		" + 29 % "	25	760	92
		" + 29 % "	60	885	135
		" + 38 % "	60	750	79
		" + 50 % <i>n</i> -hexane	25	840	100
		" + 50 % "	60	880	106
		" + 58 % "	25	760	84
		" + 58 % "	60	860	96
		" + 67 % "	60	750	75
CI 1	1 540 000	benzène	25	1350	246
		chloroforme	25	1230	205
		acétate d'éthyle	25	1040	115
PSH 2	1 750 000	benzène	25	1480	273
		"	60	1360	250
		" + 20 % éthanol	25	1250	197
		" + 20 % "	60	1240	192
		" + 30 % "	25	940	100
		" + 30 % "	60	1160	150
		" + 38 % "	60	920	90
		" + 50 % <i>n</i> -hexane	25	1120	155
		" + 50 % "	60	1120	155
		" + 60 % "	25	925	102
		" + 60 % "	60	1070	120
		" + 70 % "	60	930	100
PSH 1	2 300 000	benzène	25	1720	350
		" + 20 % éthanol	25	1500	252
		" + 30 % "	25	1120	118
PSB 3	3 100 000	benzène	25	1910	408
PSB 2	4 000 000	benzène	25	2200	532
PSB 4	5 000 000	benzène	25	2600	650
		" + 29 % éthanol	25	1540	200

cules d'autres formes et de dimensions comparables aux molécules du solvant.) En pratique cette hypothèse est justifiée aussi par le fait que, pour une fraction donnée, on trouve la même viscosité pour les mêmes dimensions, quel que soit le solvant, ou la température.

Nous donnons au tableau III les chiffres expérimentaux utilisés pour la vérification des théories de la viscosité.

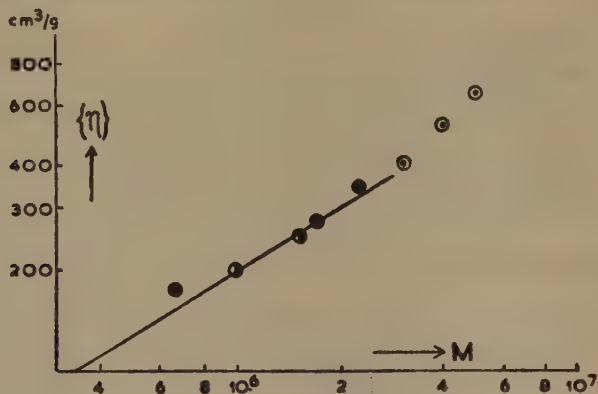


Figure 4.

Viscosité intrinsèque en fonction du poids moléculaire pour huit fractions de polystyrène dans le benzène.

○ : CI

● : PSH

○ : PSB

———— : Goldberg, Hohenstein et Mark ⁶⁸).

Dans la figure 4, les viscosités de ces fractions, mesurées dans le benzène, ont été portées en fonction du poids moléculaire, à l'échelle logarithmique. Ici encore il n'y a pas de différence sensible entre les fractions de provenance différente. En outre l'accord avec les mesures de *Goldberg, Hohenstein et Mark* ⁶⁸), indiquées par un trait est satisfaisant.

523. Discussion des théories anciennes.

En introduisant les valeurs de M et de R mesurées pour un point quelconque dans (3, 3) on trouve par exemple:

$M = 1\,750\,000$; solvant: benzène 25°C ; $R = 1480\text{ \AA}$ d'où $R_s \approx 740\text{ \AA}$

$$\{\eta\}_{calc} = 585\text{ cm}^3/\text{g} \quad \{\eta\}_{exp} = 273\text{ cm}^3/\text{g}$$

L'accord est donc très mauvais; des corrections de non sphéricité, très faibles en tout cas pour ce poids moléculaire élevé, feraient encore augmenter la viscosité calculée.

L'accord peut être établi en posant arbitrairement $R_s = 0,4 R$ pour ce point, mais cette correction serait différente pour un autre point. Une autre considération permet de rejeter aussi bien (3, 3) que (3, 7). Si on compare des mesures à différents poids moléculaires et mêmes dimensions, la formule (3, 3) prédit:

$$\{\eta\} \propto 1/M \quad (R \text{ constant})$$

tandis que selon (3, 7):

$$\{\eta\} = \text{Constante} \quad (R \text{ constant}).$$

Ni l'une ni l'autre de ces prévisions n'est vérifiée comme le montrent les données suivantes, empruntées au tableau III:

M = 1 000 000	R = 1120 Å	{η} = 195 cm ³ /g	{η} × M = 1,95.10 ⁸
1 750 000	1120	155	2,72

Les contrôles de (3, 3) et (3, 7) par cette méthode ne permettent donc pas plus de retenir ces formules que la considération des relations entre {η} et M.

Il nous reste donc à vérifier les théories de la section 36 (p. 18).

524. Vérification de la théorie de Brinkman, Debije et Bueche.

Pour comparer nos chiffres expérimentaux avec la théorie il faut d'abord calculer une valeur du facteur f/η_0 à porter dans les formules. J'ai pris pour cela le point:

M = 1 750 000	solvant: benzène + 20 % éthanol 25° C
R = 1250 Å	{η} = 197 cm ³ /g.

Portés dans la formule (3, 10), ces chiffres donnent:

$$\varphi(\sigma) = 0,478 \text{ d'où graphiquement: } \sigma = 2,56.$$

Cette valeur portée dans (3, 11) donne:

$$f/\eta_0 = 0,47 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

(en prenant comme poids moléculaire d'un segment 52, poids moléculaire moyen par atome de carbone de la chaîne principale).

On peut maintenant calculer la viscosité pour tous les autres points, en utilisant cette valeur de f/η_0 . Les résultats de ce calcul sont représentés dans la figure 5, où {η} a été porté en fonction de R à l'échelle logarithmique. Quatre fractions y ont été représentées seulement pour ne pas trop encombrer la figure. Les points représentent les chiffres expérimentaux, les traits, les chiffres calculés pour chacune des fractions. Bien que l'allure générale des résultats soit assez bien suivie, l'accord est loin d'être quantitatif.

De plus, la valeur de f/η_0 est bien petite; c'est une particularité de ces théories dont nous reparlerons encore.

L'accord entre la théorie et l'expérience peut être rendu beaucoup plus satisfaisant en posant au lieu de $R_s = 0,527 R$ une autre relation de la forme $R_s = aR$, où a est un paramètre à déterminer à partir des données expérimentales.

En calculant par la méthode des moindres carrés les valeurs des deux paramètres, a et f/η_0 , on trouve *) :

$$a = 0,379 \pm 0,014 \quad f/\eta_0 = 4,27 (\pm 0,77) \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

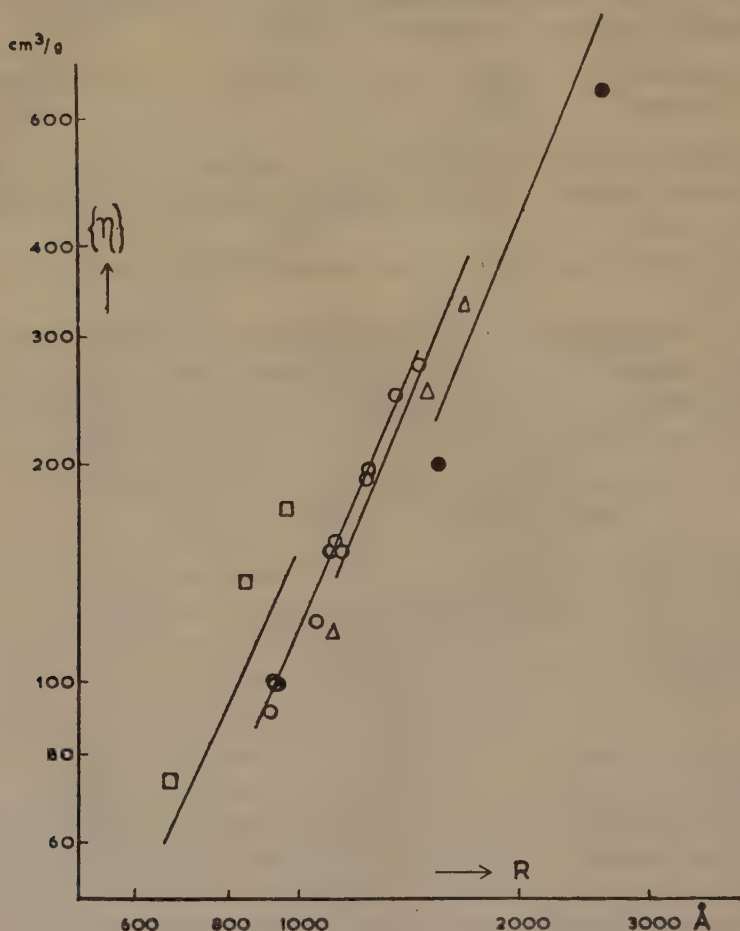


Figure 5.

Viscosité intrinsèque en fonction de R pour quatre fractions de polystyrène.

□ : PSH 3 ○ : PSH 2 △ : PSH 1 ● : PSB 4

———— : théorie de *Brinkman, Debye et Bueche*.

Bien qu'étant encore trop petite, la valeur de f/η_0 trouvée par ce procédé est déjà sensiblement plus près de celle qu'on trouve en combinant la loi de *Stokes* avec les dimensions réelles du chaînon.

*) L'analyse statistique des résultats expérimentaux a été effectuée par le service théorique du laboratoire de la *Koninklijke/Shell*, Amsterdam.

Toutefois, en adoptant des valeurs de α , différentes de 0,527, on ne peut pas aboutir à la même formule limite (3, 7) et on introduit dans la théorie un élément arbitraire.

525. Vérification de la théorie de Kirkwood et Riseman.

Comme dans le paragraphe précédent, on calcule d'abord une valeur du facteur f/η_0 , et cela à partir des mêmes données.

En les introduisant dans la formule (3, 13), on trouve:

$$(f/\eta_0) \cdot F(x) = 39,3 \cdot 10^{-10}$$

et avec (3, 14): $x = 1,96 \cdot 10^8 (f/\eta_0)$ d'où:

$$x \cdot F(x) = 0,770.$$

Dans le mémoire original de *Kirkwood* et *Riseman* on trouve un tableau donnant les valeurs de $F(x)$ et de $x \cdot F(x)$ pour différentes valeurs de x . Par interpolation graphique on en déduit:

$$x = 1,38 \quad \text{donc} \quad f/\eta_0 = 0,93 \cdot 10^{-8}.$$

Le rayon du segment calculé à partir de ces chiffres et de la loi de *Stokes*, est trop petit d'une puissance de dix environ. Ceci est considéré par *Kirkwood* et *Riseman*, qui trouvent un résultat semblable, comme une conséquence normale du fait que la loi de *Stokes* n'est plus valable à l'échelle moléculaire. Nous en reparlerons plus loin.

Nous pouvons maintenant calculer les viscosités pour les autres valeurs de M et de R . Les résultats de ces calculs ont été portés sur la figure 6 en fonction de R pour chacune des fractions.

De nouveau les traits représentent la théorie, les points, l'expérience. Quatre fractions seulement ont été représentées pour des raisons de clarté.

Quelques chiffres supplémentaires, non représentés à la figure 6, ont été réunis dans le tableau IV avec les chiffres pour les dimensions maxima et minima des autres fractions.

L'accord entre viscosités mesurées et calculées peut être considéré comme très satisfaisant, surtout si on tient compte du fait qu'une erreur de 5 % dans la valeur de R implique une erreur de 15 % environ dans la viscosité calculée.

Pour préciser la comparaison, il faudrait calculer les dimensions à partir des viscosités. On peut le faire graphiquement en se servant par exemple de la figure 6.

Prenons comme exemple un des points les plus défavorables:

PSH 2	$M = 1\,750\,000$	$\{\eta\}_{calc} = 310 \text{ cm}^3/\text{g}$	$\{\eta\}_{exp} = 273 \text{ cm}^3/\text{g}$
mais:		$R_{calc} = 1420 \text{ Å}$	$R_{exp} = 1480 \text{ Å}$

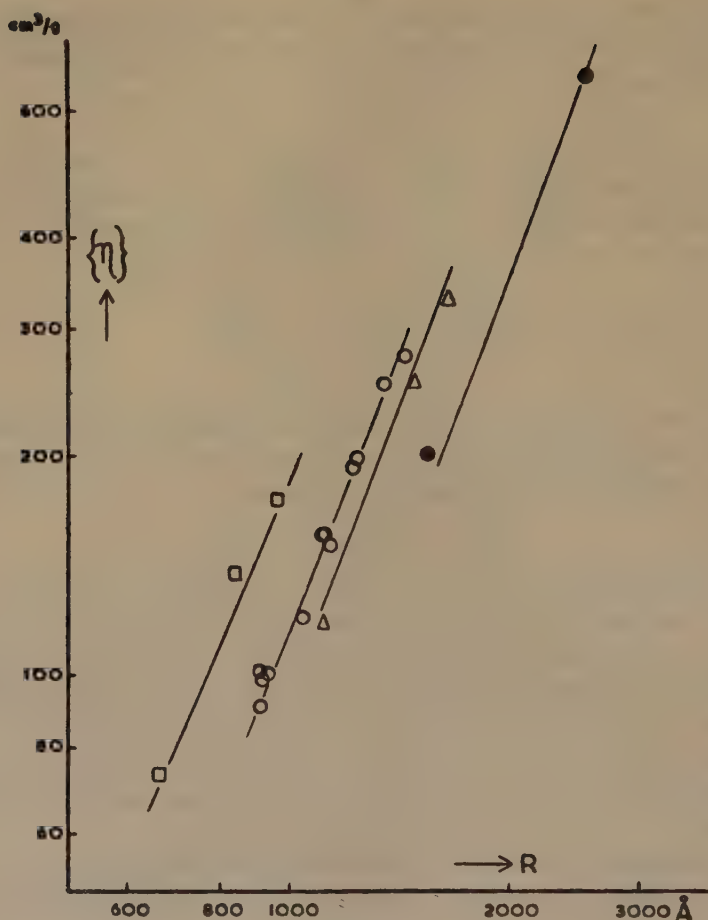


Figure 6.

Viscosité intrinsèque en fonction de R pour quatre fractions de polystyrène.

□ : PSH 3 ○ : PSH 2 Δ : PSH 1 ● : PSB 4

— : théorie de Kirkwood et Riseman.

Par cette dernière méthode nous pouvons aussi calculer, à partir des données viscosimétriques prises dans la littérature, les dimensions de molécules dont le poids moléculaire est trop bas pour que R soit directement mesurable. Nous prendrons comme exemple les poids moléculaires 100 000 et 10 000, en nous limitant à de bons solvants comme le benzène.

$$\begin{array}{lll}
 M = 100\,000 & \{\eta\} = 40\text{--}57 \text{ cm}^3/\text{g}^{69)} & R_{calc} = 410\text{--}480 \text{ Å} \\
 10\,000 & \{\eta\} = 3,6 \text{ cm}^3/\text{g}^{70)} & R_{calc} = 115 \text{ Å}
 \end{array}$$

Les valeurs calculées de R ont été portées dans la figure 3. Elles sont

TABLEAU IV.

Comparaison entre viscosités intrinsèques expérimentales, et calculées selon *Kirkwood* et *Riseman* pour huit fractions de polystyrène.

Fraction	M	R	$\{\eta\}$ calc	$\{\eta\}$ exp
PSH 3	675 000	985 A	172 cm ³ /g	173 cm ³ /g
		670	68	73
CI 2	1 000 000	1120	199	195
		750	73	75—79
CI 1	1 540 000	1350	260	246
		1040	131	115
PSH 2	1 750 000	1480	310	273
		920	89	90
PSH 1	2 300 000	1720	387	350
		1120	126	118
PSB 3	3 100 000	1910	422	408
PSB 2	4 000 000	2200	525	532
PSB 4	5 000 000	2600	700	650
		1540	175	200

un peu fortes par rapport aux dimensions mesurées directement pour les poids moléculaires plus élevés, mais cela pourrait s'expliquer par un accroissement de A_2 pour les bas poids moléculaires, ou peut-être par l'origine différente des échantillons mesurés par les auteurs de ces mesures.

526. *Conclusions.*

En conclusion on peut dire, que dans le cas du polystyrène, c'est la théorie de *Kirkwood* et *Riseman*, qui rend compte des relations observées entre poids moléculaire, dimensions moléculaires et viscosité intrinsèque de la manière la plus satisfaisante. Un seul paramètre suffit en effet pour donner une expression quantitative de la viscosité intrinsèque dans un domaine, où le poids moléculaire varie d'un facteur 7,5 et les dimensions moléculaires d'un facteur 4. Même en extrapolant à des poids moléculaires très bas, on trouve encore des résultats plausibles.

Par la théorie de *Brinkman*, *Debije* et *Bueche*, on ne peut arriver au même résultat qu'en introduisant un autre facteur numérique qu'il est impossible de justifier théoriquement. *Debije* et *Bueche* eux-mêmes ^{52, 65)} trouvent des valeurs de R plus petites que les valeurs expérimentales. Leur théorie présenterait à leur avis l'avantage de s'appliquer aussi bien aux molécules branchées ou nouées intérieurement, qu'aux molécules en chaîne non-ramifiée auxquelles s'applique

exclusivement la théorie de *Kirkwood* et *Riseman*. On se demande d'ailleurs si l'on commet une plus grande erreur en appliquant le modèle *K.—R.* à des molécules ramifiées, qu'en appliquant le modèle *B.—D.—B.* à des molécules en chaîne non-ramifiée.

Un point demeure encore assez peu satisfaisant dans ces théories. Dans l'une comme dans l'autre on trouve des valeurs beaucoup trop basses pour le rayon d'un segment considéré comme une sphère. Nous avons vu qu'en appliquant la théorie de *Kirkwood* et *Riseman* au polystyrolène, on trouve pour (f/η_0) une valeur de $0,97 \cdot 10^{-8}$ cm. Si on considère comme segment chaque atome de carbone de la chaîne avec ses groupes latéraux, on trouve pour le rayon de ce segment $0,05 \text{ \AA.}$; en prenant comme segment un groupe monomère, le rayon devient $0,1 \text{ \AA.}$, c'est-à-dire 10 à 20 fois trop petit. Des valeurs du même ordre de grandeur sont trouvées par *Kirkwood* et *Riseman* pour le polystyrolène également et par *Wilson*⁷¹⁾ pour le polyméthacrylonitrile.

Pour expliquer ce désaccord, on peut admettre qu'il ne faut pas prendre comme segment un groupe monomère, mais que l'élément indépendant subissant le frottement est plutôt une section de la chaîne composée de plusieurs groupes monomères, correspondant par exemple au segment statistique de *Kuhn*²²⁾. Dans notre cas on peut estimer la longueur de ce segment à 10 groupes monomères environ (dépendant du solvant et du degré de liberté de rotation à l'intérieur du segment). (*Schneider etc.*⁷²⁾ trouvent des segments du même ordre de grandeur dans l'analyse de la dispersion diélectrique du néoprène). En considérant maintenant ce segment comme une sphère, on trouve pour son rayon $1 \text{ \AA.}$, valeur qui est déjà plus près de la réalité, bien qu'encore trop faible d'un facteur 5 à 10.

La différence entre la valeur du rayon d'un segment calculée en utilisant la loi de *Stokes* et sa valeur réelle est encore due au fait que cette loi cesse d'être valable à l'échelle moléculaire. Selon *Glasstone, Laidler* et *Eyring*⁷³⁾, il est très possible qu'on trouve un rayon trop petit d'un facteur 10 en appliquant la loi de *Stokes* à des particules de dimensions comparables à celles du solvant. Des évaluations plus précises sont malheureusement impossibles, sans connaître le mécanisme de l'écoulement à l'échelle moléculaire.

53. Polyisobutylène.

Les données expérimentales sont beaucoup moins nombreuses dans le cas du polyisobutylène que dans le cas du polystyrolène. Ceci tient surtout à la plus grande difficulté d'obtenir des solutions de fractions

exemptes de particules colloïdales. Le choix des solvants est aussi beaucoup plus restreint que pour le polystyrène, et cette difficulté est encore aggravée par la condition que $(\partial n/\partial c)$ doit être assez grand, condition qui nous limite aux solvants de faible indice de réfraction.

A deux occasions déjà j'ai publié des chiffres sur les dimensions moléculaires du polyisobutylène ^{74, 75}). Une nouvelle analyse des valeurs expérimentales et des nouvelles mesures sur une des fractions ont apporté quelques corrections. Les données sur la plus légère des fractions ont été rejetées, parce qu'elles indiquaient la présence d'impuretés. Une nouvelle mesure n'était pas possible, la fraction originale étant épuisée. Toutefois, sa viscosité et une estimation approximative de son poids moléculaire ont été retenues.

531. *Relations entre poids moléculaire, dimensions moléculaires, solvant et température.*

On peut faire ici les mêmes remarques théoriques, que pour le polystyrène. Il faut donc considérer d'abord comment R dépend du coefficient A_2 .

Ceci a été fait dans le tableau V et dans la figure 7, analogues au tableau I et à la figure 2.

On a l'impression ici que le changement de la température n'agit

TABLEAU V.

Dimensions moléculaires et coefficient A_2 pour une fraction de polyisobutylène dans différents solvants à deux températures.

Fraction PIB 9

$M = 1\,900\,000$

Solvant	Température			
	25° C		60° C	
	R	A_2	R	A_2
<i>n</i> -heptane	1800 Å	$2,75 \cdot 10^{-4}$	1700 Å	$1,75 \cdot 10^{-4}$
„ + 10 % propanol	1670	1,95	—	—
„ + 20 % propanol	1350	0	1640	0,85
„ + 28 % propanol	—	—	1330	—0,25
„ + 14 % éthanol	1500	0,5	—	—

pas seulement sur les dimensions moléculaires par l'intermédiaire du facteur A_2 , mais qu'il y a encore un autre effet, toutes les valeurs de R à 60° C étant légèrement supérieures à celles prises à 25° C

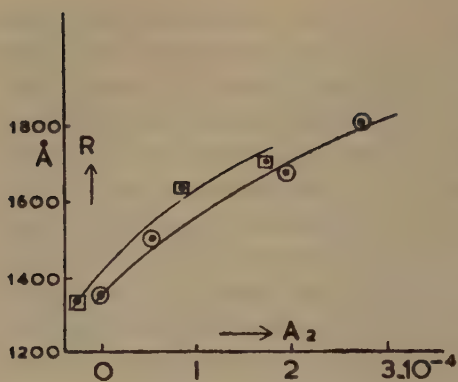


Figure 7.

Dimensions moléculaires en fonction du coefficient A_2 pour une fraction de polyisobutylène dans différents solvants à deux températures.

○ : 25° C □ : 60° C.

(pour une valeur donnée de A_2). Ceci impliquerait l'existence d'un empêchement stérique s'opposant à la réalisation des configurations les plus déroulées de la chaîne, dont l'influence diminuerait quand la température augmente. Si on se représente un modèle de la molécule de polyisobutylène, on voit qu'effectivement la configuration complètement tendue, par exemple, est impossible à cause de l'encombrement des deux groupements méthyle liés au même atome de carbone. Il existe également des

barrières de potentiel de l'espèce habituelle, s'opposant aux configurations plus enroulées. Cette hypothèse est confirmée comme dans le cas du polystyrolène, par le fait que les dimensions moléculaires sont, même au point de précipitation, un multiple des dimensions calculées à partir de la formule (5, 2).

Par cette formule on trouverait par exemple:

$$M = 1\,900\,000 \quad R_{calc} = 580 \text{ Å}$$

On mesure: dans le *n*-heptane $R = 1800 \text{ Å}$

au point de précipitation $R = 1330 \text{ Å}$

Le fait que les dimensions moléculaires augmentent avec la tem-

TABLEAU VI.

Poids moléculaire, dimensions moléculaires et coefficient A_2 pour trois fractions de polyisobutylène dans le *n*-heptane,

Fraction	M	R	A_2
PIB 5	400 000	840 Å	$2,85 \cdot 10^{-4}$
PIB 11	1 200 000	1470	2,6
PIB 9	1 900 000	1800	2,75

pérature, indique que l'influence de la première barrière diminue plus

vite que celle de la deuxième quand la température monte. La première serait donc moins „raide” que la deuxième. La complexité du modèle rend les calculs sur la forme des barrières impossibles. De plus, les effets signalés sont à peine supérieurs aux erreurs de mesure, de sorte que leur discussion a un caractère spéculatif.

Le tableau VI et la figure 8 (analogues au tableau II et à la figure 3) montrent que la relation (5, 1) est de nouveau vérifiée.

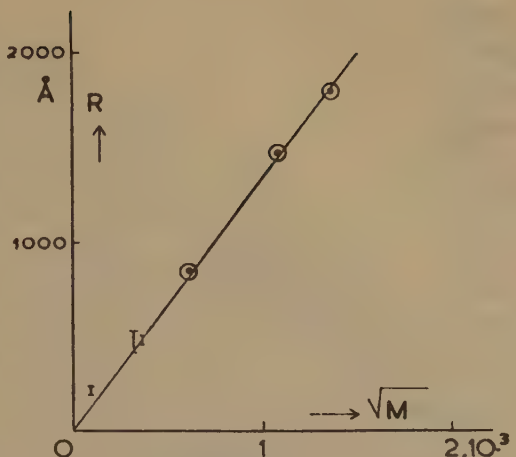


Figure 8.

Dimensions moléculaires en fonction de la racine carrée du poids moléculaire pour le polyisobutylène dans le *n*-heptane.

O : mesuré I: calculé à partir de la viscosité (p. 51).

532. Polyisobutylène: viscosité.

Pour la discussion théorique je peux de nouveau renvoyer au polystyrène.

Les données expérimentales sont réunies dans le tableau VII. Dans la figure 9, des viscosités intrinsèques dans le *n*-heptane ont été portées

TABLEAU VII.

Dimensions moléculaires et viscosité intrinsèque pour quatre fractions de polyisobutylène dans différents solvants à deux températures.

Fraction	M	Solvant	temp.	R	{ η }
PIB 12	145 000	<i>n</i> -heptane	25° C	— Å	45 cm ³ /g
PIB 5	400 000	<i>n</i> -heptane	25	840	117
		„ + 20 % propanol	25	750	85
PIB 11	1 200 000	<i>n</i> -heptane	25	1470	311
		„ + 10 % propanol	25	1320	250
		„ + 20 % „	25	1200	197
PIB 9	1 900 000	<i>n</i> -heptane	25	1800	450
		„	60	1700	400
		„ + 10 % propanol	25	1670	401
		„ + 20 % „	25	1350	230
		„ + 20 % „	60	1640	350
		„ + 28 % „	60	1330	240
		„ + 14 % éthanol	25	1500	294

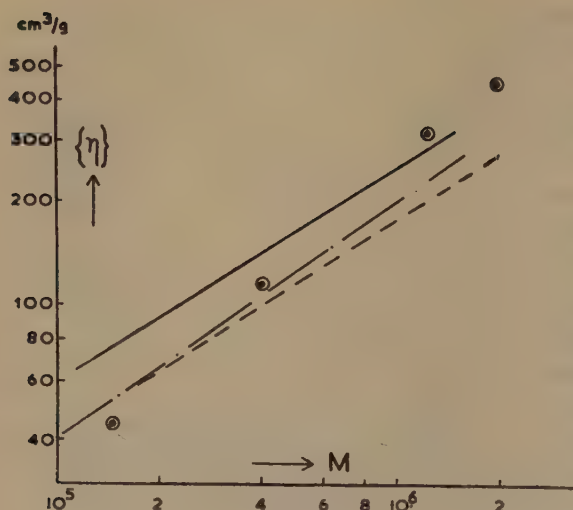


Figure 9.

Viscosité intrinsèque en fonction du poids moléculaire pour quatre fractions de polyisobutylène dans le *n*-heptane.

○ : mesuré

— : Scott, Carter et Magat⁷⁸) (toluène)

--- : Flory⁷⁶) (diisobutylène)

- . - : Fox et Flory⁷⁷) (toluène).

Kirkwood et Riseman, avec une seule valeur de f/η_0 .

Vu le bon accord entre cette théorie et les expériences pour le polystyrène, c'est la seule que nous ayons envisagée dans le cas présent. Un calcul semblable à celui pour le styrène donne:

$$(f/\eta_0) = 0,422 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Il est normal que ce facteur soit environ deux fois plus petit que pour le styrène, étant donné que l'encombrement de deux groupes méthyle est sans doute plus faible que celui d'un groupe phényle.

Les arguments du paragraphe 526 s'appliquent à ce cas. La comparaison des viscosités calculées avec l'expérience a été faite dans la figure 10. L'accord est de nouveau satisfaisant.

En outre on peut calculer les dimensions moléculaires de la fraction PIB 12 à partir de son poids moléculaire estimé et de sa viscosité. On trouve dans le *n*-heptane: $R = 480 \text{ \AA}$.

De même on peut calculer les dimensions des molécules de poids moléculaire encore plus bas à partir des données qu'on trouve dans la littérature⁷⁷).

en fonction du poids moléculaire à l'échelle logarithmique. L'accord avec les relations établies par Flory^{76,77}) et par Scott, Carter et Magat⁷⁸), représentées par des traits dans la figure 9, n'est pas très satisfaisant. Il est vrai que les mesures des autres auteurs ont été faites dans d'autres solvants, mais puisqu'il y a concordance en un point, on s'attendrait à trouver un meilleur accord pour les autres tout au moins si on peut représenter les mesures par la théorie de

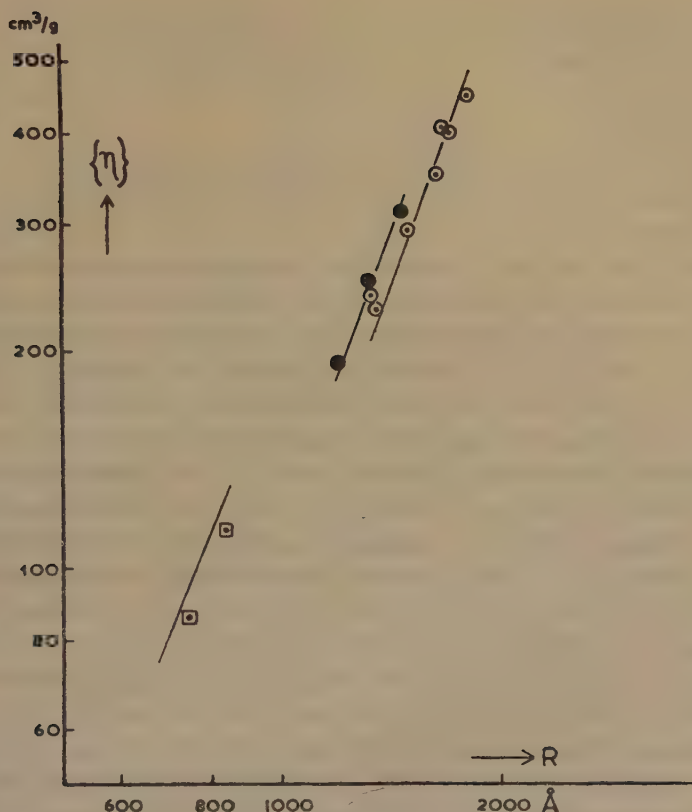


Figure 10.

Viscosité intrinsèque en fonction de R pour trois fractions de polyisobutylène.

□ : PIB 5

● : PIB 11

○ : PIB 9

— : théorie de *Kirkwood et Riseman*.

R_{calc}

$M = 100\,000$ $\{\eta\} = 60$ (diisobutylène) — 37 (benzène); 530—420 $\text{\AA}$
 $10\,000$ $\{\eta\} = 13$ „ — 11 „ ; 230—210 $\text{\AA}$

Les valeurs de R ont été portées dans la figure 8. Elles sont de nouveau trop élevées, comme dans le cas du polystyrène. La différence des solvants pourrait expliquer en partie ce désaccord et pour le poids moléculaire 10 000, l'augmentation de A_2 joue sans doute aussi un rôle important.

En conclusion on peut dire que pour le polyisobutylène aussi, la théorie de *Kirkwood et Riseman* est en bon accord avec l'expérience et que même des extrapolations assez poussées donnent encore des résultats raisonnables.

Chapitre VI.

ADSORPTION PREFERENTIELLE.

61. Introduction.

Dans ce qui précède, j'ai utilisé à plusieurs reprises des solvants mixtes, composés d'un solvant et d'un précipitant et j'ai traité ces mélanges exactement comme des solvants simples. Ceci est justifié lorsqu'il s'agit de la détermination des dimensions moléculaires, mais dans celle du poids moléculaire on peut s'attendre à des complications, comme l'ont signalé *Ewart, Roe, Debije et McCartney*⁷⁹).

Ces auteurs ont remarqué qu'en ajoutant un précipitant (méthanol) à une solution benzénique de polystyrolène, on ne trouve pas seulement, comme on pouvait le prévoir une diminution du coefficient A_2 de la formule (2, 17) mais aussi une augmentation sensible du poids moléculaire calculé à partir de cette formule. Ce phénomène avait lieu aussi avec d'autres précipitants, qui avaient tous un indice de réfraction plus bas que le solvant en question. Si le précipitant avait un indice de réfraction plus grand que celui du solvant, les poids moléculaires trouvés étaient au contraire plus faibles que dans un solvant unique, et si le précipitant avait le même indice que le solvant, il n'y avait pas d'effet du tout. Il ne pouvait donc pas s'agir d'une association, qui ne saurait dépendre de l'indice de réfraction et qui d'ailleurs disparaîtrait aux faibles concentrations.

Les auteurs cités ont attribué ces phénomènes à l'adsorption préférentielle du solvant par le polymère. Par ce terme il faut entendre que le liquide à proximité immédiate d'un segment de polymère est plus riche en solvant que le reste de la solution, c'est-à-dire que la probabilité de trouver une molécule du solvant à un endroit rapproché d'un segment macromoléculaire est plus grande qu'à un endroit quelconque de la solution.

On peut alors calculer un „coefficient d'adsorption préférentielle”, mais la signification de ce coefficient reste assez obscure et il est difficile d'en donner une interprétation thermodynamique.

62. Expression formelle.

Evidemment on peut écrire formellement:

(6, 1)

$$Hc_2/\Delta\tau = 1/M_2 \cdot (1 + K_{10}c_1 + K_{01}c_2 + K_{20}c_1^2 + K_{11}c_1c_2 + \dots)$$

où c_1 est la concentration du précipitant et c_2 celle du polymère. $\Delta\tau$ est la turbidité (extrapolée à $\vartheta = 0$ s'il y a lieu) de la solution moins celle du solvant mixte, et H a la même signification que dans (2, 19).

En comparant (6, 1) avec (2, 19) il est clair que K_{01}/M_2 est la valeur que prend $2A_2$ dans le solvant pur et que K_{11} détermine la diminution de A_2 quand on ajoute du précipitant. De ce qui précède il ressort que K_{10} , K_{20} contiennent la différence d'indice de réfraction entre solvant et précipitant. Ces coefficients déterminent les déviations du „poids moléculaire” mesuré à partir de sa valeur vraie.

63. Interprétation thermodynamique.

*Kirkwood et Goldberg*⁸⁰⁾ ont donné une interprétation théorique des coefficients K_{ij} en se servant de la théorie thermodynamique de la diffusion de la lumière et des „grands ensembles” de *Gibbs*.

Ils se servent des notations suivantes:

Enthalpie libre partielle du composant i :

$$(6, 2) \quad \bar{G}_i = RT' \ln v_i q_i + \bar{G}_i^0(p, T)$$

$$\ln v_i = \sum_{k=1}^n P_{ik} q_k + \sum_{j,k=1}^n Q_{ijk} q_j q_k + \dots$$

où $q_i = c_i/c_0$. Ceci n'est pas l'unité habituelle de concentration entrant dans l'expression de l'enthalpie libre partielle, mais il faut l'adopter ici pour arriver au résultat correct pour les concentrations plus élevées.

Rapport des différences d'indice de réfraction:

$$(6, 3) \quad \gamma = (\partial n / \partial c_1) : (\partial n / \partial c_2)$$

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_1 q_1 + \gamma_2 q_2$$

Kirkwood et Goldberg peuvent démontrer que les coefficients K_{ij} sont donnés par:

$$(6, 4) \quad K_{10} = 2\gamma_0 P_{12}$$

$$K_{10} = P_{22}$$

$$K_{20} = (4\gamma_0 Q_{112} - 2\gamma_0 P_{11} P_{12} + 2\gamma_1 P_{12} + 3\gamma_0^2 P_{12}^2) \text{ etc. . . .}$$

Dans le système benzène-méthanol-polystyrène, par exemple, K_{10} est négatif ($Hc_2/\Delta\tau < 1/M_2$); il en est de même de γ_0 .

P_{12} est donc positif dans ce cas: autrement dit, l'activité du méthanol (donc, par exemple, sa pression de vapeur partielle) est augmentée par la présence des molécules de polystyrène: le méthanol est en quelque sorte repoussé en faveur du benzène. Le traitement thermo-

dynamique confirme donc l'hypothèse faite par *Ewart*, à savoir, d'une adsorption préférentielle du solvant par le polymère.

64. Discussion de la valeur de P_{12} .

Pour calculer la valeur de P_{12} nous avons besoin d'une expression des enthalpies partielles dans un système à trois composants, dont l'un est macromoléculaire. Ce problème a été traité récemment par *Scott*⁸¹⁾ qui a donné des expressions pour ces grandeurs en fonction des φ_i , fractions en volume des composants. Il en déduit une formule valable pour l'équilibre entre deux phases, l'une ternaire, l'autre ne contenant que les deux composants non-macromoléculaires:

$$(6, 5) \quad \frac{\varphi_1}{\varphi_0} = \frac{\varphi_1^0}{\varphi_0^0} \left\{ 1 - \varphi_2 \frac{\mu_{12} - \mu_{02} + \mu_{10}(\varphi_1^0 - \varphi_0^0)}{1 - 2\mu_{10}\varphi_1^0\varphi_0^0} + \dots \right\}$$

où φ_i est la fraction en volume du composant i dans la phase ternaire

φ_i^0 est la fraction en volume du composant i dans la phase binaire et les μ_{ij} sont des constantes semi-empiriques, contenant la chaleur de mélange pour les trois systèmes binaires possibles.

Comme l'enthalpie libre partielle du composant 1 doit être la même dans les deux phases:

$$(6, 6) \quad RT \ln q_1 v'_1 + \bar{G}_1^{0'} = RT \ln q_1^0 + \bar{G}_1^{0'}$$

où v'_1 est la partie du coefficient d'activité dépendant de q_2 , et $\bar{G}_1^{0'}$ la partie de l'énergie libre partielle ne dépendant pas de q_2 . En posant:

$$q_1 = \varphi_1/\varphi_0 \cdot C \quad \text{et} \quad q_1^0 = \varphi_1^0/\varphi_0^0 \cdot C$$

(où C est le rapport des densités des deux composants 1 et 0) on peut combiner (6, 5) et (6, 6) et écrire:

$$(6, 7) \quad \begin{aligned} 1/v'_1 &= 1 - \varphi_2 \frac{\mu_{12} - \mu_{02} + \mu_{10}(\varphi_1^0 - \varphi_0^0)}{1 - 2\mu_{10}\varphi_1^0\varphi_0^0} + \dots \\ \ln v'_1 &= \varphi_0 q_2 \frac{\mu_{12} - \mu_{02} + \mu_{10}(\varphi_1^0 - \varphi_0^0)}{1 - 2\mu_{10}\varphi_1^0\varphi_0^0} \dots \\ P_{12} &= \varphi_0 \frac{\mu_{12} - \mu_{02} + \mu_{10}(\varphi_1^0 - \varphi_0^0)}{1 - 2\mu_{10}\varphi_1^0\varphi_0^0} \end{aligned}$$

Pour pousser le développement plus loin, il faut connaître les relations entre les valeurs des μ_{ij} et les propriétés des trois composants.

Dans la théorie de *Scott* (comme dans celles de ses prédécesseurs), ces valeurs sont données par les formules suivantes, basées sur la théorie de *Scatchard* — *van Laar* — *Hildebrand*:

$$\begin{aligned}
 (6, 8) \quad & \mu_{10} = V_0 D_{10} / RT \\
 & \mu_{12} = \mu^s + V_0 D_{12} / RT \\
 & \mu_{02} = \mu^s + V_0 D_{02} / RT
 \end{aligned}$$

où μ^s est un terme entropique (dont la valeur, généralement estimée à 0,25 environ, n'a pas d'importance ici).

V_0 est le volume molaire du solvant (et du précipitant, supposé égal à celui du solvant).

$$D_{ij} = (\alpha_i - \alpha_j)^2,$$

α_i étant la racine carrée de la densité de l'énergie cohésive du composant i . Dans un mélange quelconque, une substance est toujours caractérisée par le même α_i .

On peut maintenant écrire (6, 8) sous la forme:

$$P_{12} = \varphi_0 \frac{V_0 / RT [(a_1 - a_2)^2 - (a_0 - a_2)^2 + (a_1 - a_0)^2 (\varphi_1^0 - \varphi_0^0)]}{1 - 2V_0 / RT \cdot (a_1 - a_0)^2 \cdot \varphi_1^0 \varphi_0^0}$$

Comme les différences des α_i ont seules de l'importance, on pose:

$$\alpha_1 = \alpha_0 + \Delta\alpha_1 \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \alpha_0 + \Delta\alpha_2.$$

et on trouve:

$$(6, 9) \quad P_{12} = \frac{2V_0 / RT \cdot \Delta\alpha_1 (\Delta\alpha_1 \varphi_1^0 - \Delta\alpha_2)}{1 - 2(V_0 / RT) \Delta\alpha_1^2 \cdot \varphi_1^0 \varphi_2^0}$$

La signification de cette formule est évidente

1⁰. Quand les propriétés thermodynamiques du solvant et du „précipitant” sont identiques, il n'y a pas d'adsorption préférentielle, $\Delta\alpha_1$ et par conséquent P_{12} étant = 0. Ce résultat était prévu.

2⁰. Quand $\Delta\alpha_1$ et $\Delta\alpha_2$ ont le même signe, il n'y aura pas d'adsorption préférentielle pour une certaine valeur de φ_1 choisie de telle sorte que:

$$\Delta\alpha_1 \varphi_1^0 = \Delta\alpha_2.$$

Si φ_1^0 a une autre valeur, l'adsorption sera en général faible.

3⁰. Quand $\Delta\alpha_1$ et $\Delta\alpha_2$ sont de signe différent, il y a toujours adsorption préférentielle. Elle peut toutefois être faible si $\Delta\alpha_1$ et $\Delta\alpha_2$ sont petits.

65. Données expérimentales.

Dans le tableau VIII nous donnons les chiffres trouvés pour deux fractions de polystyrène dans différents solvants mixtes. Ces chiffres sont tirés de l'expression formelle:

$$(6, 10) \quad Hc_2 / \Delta\tau = 1 / „M” + 2A_2 c_2$$

TABLEAU VIII.

Valeurs de „M” dans la formule (6, 10) pour deux fractions de polystyrène dans différents systèmes solvant-précipitant.

Solvant	précipit.	φ_1	temp.	„M”	$K_{10}c_1$ exp.	$K_{10}c_1$ théor.
benzène	—	0	25° C	1 750 000	—	—
”	—	0	60	1 750 000	—	—
benzène	éthanol	0,20	25	2 750 000	—0,37	—1,15
”	”	0,20	60	2 500 000	—0,30	—
”	”	0,30	25	3 000 000	—0,42	—2,6
”	”	0,30	60	2 700 000	—0,35	—
”	”	0,38	60	2 800 000	—0,38	—
benzène	<i>n</i> -hexane	0,50	25	1 750 000	—0,0	—0,34
”	”	0,50	60	1 760 000	—0,01	—
”	”	0,60	25	1 780 000	—0,02	—0,42
”	”	0,60	60	1 750 000	—0,0	—
”	”	0,70	60	1 770 000	—0,01	—
benzène	—	0	20	650 000	—	—
benzène	acétone	0,50	20	650 000	—0,0	—0,14
CHCl ₃	—	0	20	645 000	—	—
CHCl ₃	éthanol	0,33	20	890 000	—0,27	—0,95
CHCl ₃	<i>n</i> -hexane	0,70	20	650 000	—0,01	—0,33
CCl ₄	—	0	20	660 000	—	—
CCl ₄	éthanol	0,23	20	1 070 000	—0,40	—1,50
CCl ₄	<i>n</i> -hexane	0,70	20	650 000	+0,02	—0,14

dérivée de (6, 1) et (2, 19) en prenant tous les termes qui ne dépendent pas de c_2 ensemble dans le terme $1/„M”$.

Les figures 11 et 12 représentent graphiquement les données pour l'une de ces fractions à 25° C pour les deux précipitants, éthanol ou *n*-hexane. On voit tout de suite la différence du comportement des deux précipitants, que j'ai déjà signalée à une occasion précédente⁵⁴). Le premier de ces précipitants correspond au cas 3⁰, mentionné plus haut ($\Delta\alpha_1$ et $\Delta\alpha_2$ signe différent) et le deuxième au cas 2⁰. ($\Delta\alpha_1$ et $\Delta\alpha_2$ même signe) (les valeurs de γ_0 pour les deux systèmes sont comparables).

Pour offrir une comparaison plus quantitative entre théorie et expérience, j'ai donné dans le tableau VIII, pour les mesures faites à 25° C et 20° C, les valeurs expérimentales et théoriques du terme $K_{10}c_1$ dans l'expression (6, 1) (en laissant de côté les termes en c_1^2 etc. . . .). Pour les valeurs théoriques, je me suis servi des valeurs de α et de V_0 données par Magat⁸²). Le tableau IX donne un choix de ces valeurs à titre d'exemple. (Dans les cas où les volumes molaires des deux liquides sont différents, une valeur intermédiaire a été

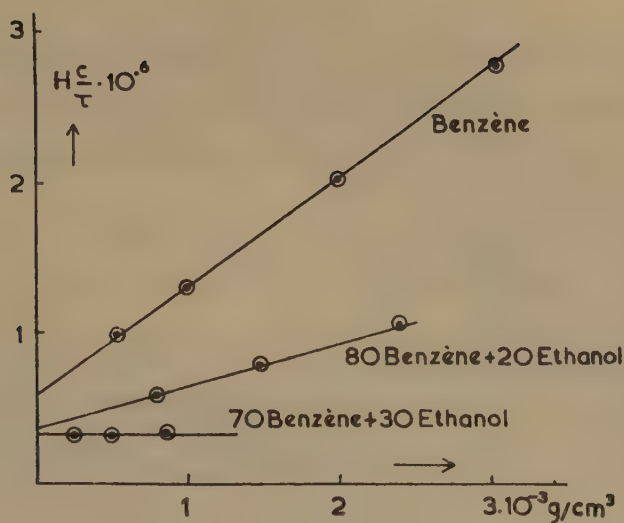


Figure 11.

$Hc/\Delta\tau$ en fonction de c pour le polystyrène dans le benzène avec des additions successives d'éthanol.

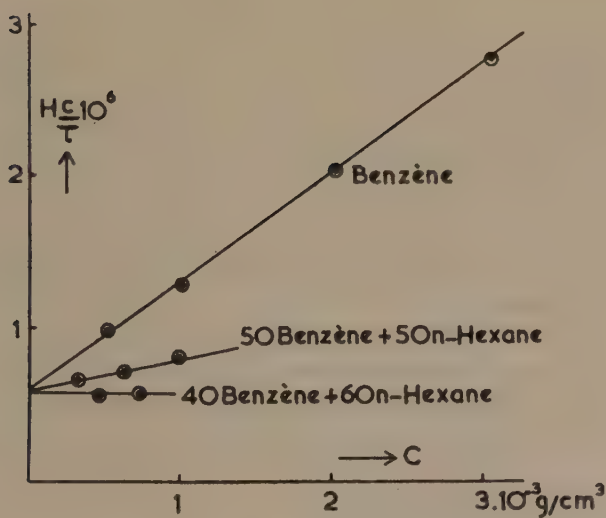


Figure 12.

$Hc/\Delta\tau$ en fonction de c pour le polystyrène dans le benzène avec des additions successives de n -hexane.

TABLEAU IX.

Valeurs du volume molaire et de α pour quelques solvants et polymères à 25° C.

Solvant	V	α_1	polymère	α_2
<i>n</i> -hexane	131,56	7,25	Polyisobutylène Polystyrène	8,05 8,6—8,7
<i>n</i> -heptane	147,47	7,43		
CCl ₄	97,10	8,62		
toluène	106,85	8,94		
benzène	89,3	9,21		
butanone	89,6	9,3		
chloroforme	80,68	9,40		
acétone	73,98	9,89		
dioxane	85,9	10,15		
propanol	75,0	11,92		
éthanol	58,68	12,80	Dinitrocellulose Acétate de cellulose	10,6 10,9
méthanol	40,7	14,48		
eau	18,07	23,41		

adoptée. La valeur exacte de V_0 a d'ailleurs peu d'importance pour le résultat final.

On voit qu'il y a bien parallélisme entre les chiffres expérimentaux et théoriques, mais que ces derniers sont beaucoup trop grands. Cette différence peut être due à plusieurs raisons.

1°. La présence des termes en $c_1^2 \dots$ etc. dans la valeur expérimentale de $K_{10}c_1$. Cette erreur est partiellement compensée par la présence implicite de termes analogues dans la valeur théorique;

2°. Les approximations faites dans la dérivation de (6, 5) et des formules pour l'enthalpie partielle qui sont à l'origine de (6, 5);

3°. Les approximations contenues dans les formules (6, 8). La dernière erreur est probablement la plus importante. En réalité la chaleur de mélange de deux liquides comme le benzène et l'éthanol ne peut pas être représentée par une seule valeur de μ_{10} ⁸³). C'est donc surtout la valeur de $\Delta\alpha_1$ qui est responsable des différences entre les chiffres expérimentaux et la théorie. En adoptant pour ce facteur des valeurs plus basses on peut arriver à une concordance raisonnable entre théorie et expérience. A cause de l'élément arbitraire introduit de cette façon dans la théorie, je n'en donnerai pas d'exemple.

66. Données d'autres auteurs.

A notre connaissance la seule publication actuelle sur la diffusion de la lumière dans les solvants mixtes est celle de *Ewart, Roe, Debije et McCartney*⁷⁹), déjà mentionnée dans l'introduction. Tous les cas

traités par ces auteurs sont du type 3⁰ de la section 64. Le coefficient α calculé dans cette publication correspond à peu près à la grandeur $K_{10}c_1/\gamma_0$ dans notre notation. Les valeurs trouvées pour ce coefficient sont du même ordre de grandeur que les nôtres. Je citerai à titre d'exemple l'expérience suivante:

		$K_{10}c_1$		
solvant: précipitant:	M	„M”	exp.	théor.
benzène isopropanol	667 000	1 000 000	— 0,33	— 0,40

L'accord entre la théorie et l'expérience est meilleur ici, sans doute parce que α_1 est plus petit que dans le mélange benzène-éthanol.

Si on veut seulement vérifier la formule (6, 5), sans que la diffusion de la lumière entre en jeu, on peut se servir des données sur la composition des deux phases dans des systèmes où il y a démixtion.

Dobry ⁸⁴⁾ a montré que dans le système acétate de cellulose-éthanol-chloroforme il n'y a pas d'adsorption préférentielle, et selon *Desmaroux* ⁸⁵⁾ il en est de même dans le système nitrocellulose-éthanol. Dans les deux cas on a le type 2⁰ de la section 64, où la théorie prévoit une adsorption faible ou nulle.

Breitenbach et *Frank* ⁸⁶⁾ trouvent une forte adsorption préférentielle dans le système polystyrolène-benzène-méthanol et plus faible dans le système polystyrolène-butanone-méthanol. Dans les deux cas il s'agit du type 3⁰, où la théorie prévoit une adsorption. Leurs mesures sur des gels de polystyrolène montrent qu'il y a là aussi adsorption préférentielle du benzène dans le mélange benzène-méthanol, mais qu'il n'y a pas de préférence dans les mélanges butanone-méthanol, dioxane-méthanol, dioxane-eau et chloroforme-acétone. Sauf pour le dernier mélange, où $\Delta\alpha_1$ est très petit, la théorie avait prévue une adsorption préférentielle. Elle semble donc ne pas être applicable aux polymères tridimensionnels, à moins que l'équilibre n'ait pas été atteint dans ces expériences.

REMERCIEMENTS.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris sous la direction de M. le Professeur *E. Bauer*. Je désire ici le remercier pour l'accueil bienveillant et l'intérêt actif qu'il m'a toujours réservés.

C'est Monsieur *M. Magat*, Maître de Recherches au C.N.R.S. qui a inspiré et guidé ces recherches et je lui en suis profondément reconnaissant. Son esprit critique m'a permis d'acquérir une vue d'ensemble des problèmes dont ce travail n'est qu'un exemple.

D'intéressantes discussions avec Monsieur le Professeur *J. J. Hermans* et avec MM. *H. C. Brinkman*, *L. J. Oosterhoff* et *A. J. Wildschut* ont considérablement contribué à l'interprétation de mes résultats.

Je tiens à remercier tous mes collègues qui ont contribué à créer l'ambiance si favorable de ce laboratoire, et en particulier Mme *G. Gavoret* pour ses nombreux conseils concernant la rédaction de ce travail.

L'aide de M. *P. Manigault* m'a été très précieuse pour la mise au point de l'appareil.

Enfin je suis très reconnaissant à la Direction du Laboratoire de la „*Koninklijke/Shell*”, Amsterdam, de m'avoir donné l'occasion d'effectuer ce travail et d'avoir permis sa publication.

REFERENCES.

1. *Lord Rayleigh*; Philos. Mag. (5), **47**, 375 (1899).
2. *J. Cabannes*; „La diffusion moléculaire de la lumière”, Paris (1929).
3. *P. Putzeys et J. Brosteaux*; Trans. Farad. Soc., **31**, 1314 (1935).
4. *P. Debije*; J. Appl. Phys., **15**, 338 (1944).
5. *P. Debije*; J. Phys. and Coll. Chem., **51**, 18 (1947).
6. *P. P. Debije*; J. Appl. Phys. **17**, 392 (1946).
7. *P. M. Doty, B. H. Zimm et H. Mark*; J. Chem. Phys., **12**, 144 (1944).
8. *P. M. Doty, B. H. Zimm et H. Mark*; J. Chem. Phys., **13**, 159 (1945).
9. *R. S. Stein et P. M. Doty*; J. Am. Chem. Soc., **68**, 159 (1946).
10. *P. M. Doty, W. Affens et B. H. Zimm*; Trans. Farad. Soc., **42 B**, 66 (1946).
11. *G. Oster, P. M. Doty et B. H. Zimm*; J. Am. Chem. Soc., **69**, 1193 (1947).
12. *P. M. Doty*; J. de Chim. Phys., **44**, 76 (1947).
13. *P. M. Doty*; J. de Chim. Phys., **44**, 242 (1947).
14. *A. Einstein*; Ann. der Phys., **33**, 1275 (1910).
15. *M. von Smoluchowski*; Ann. der Phys., **25**, 205 (1908).
16. *P. Debije*; Ann. der Phys., **30**, 57 (1909).
17. *F. Zernike*; Thèse Amsterdam 1915; Arc. Néerl. Série 3A, **4**, 74 (1918).
18. *B. H. Zimm*; J. Chem. Phys., **13**, 141 (1945).
19. *B. H. Zimm*; J. Chem. Phys., **16**, 1093, 1099 (1948).
20. *H. Eyring*; Phys. Rev., **39**, 746 (1932).
21. *Delange*, inédit. Voir *C. Sadron*; Mém. Serv. Chim. Etat, (Paris). **30**, 92 (1943).
22. *W. Kuhn*; Kolloid-Z., **68**, 2 (1934).
23. *B. H. Zimm, R. S. Stein et P. M. Doty*; Polymer Bull., **1**, 90 (1945).
24. *P. M. Doty*; Journées Langevin-Perrin, Paris, oct. 1948.
25. *M. L. Huggins*; J. Chem. Phys., **9**, 440 (1941).
26. *P. J. Flory*; J. Chem. Phys., **9**, 660 (1941).
27. *B. H. Zimm et P. M. Doty*; J. Chem. Phys., **12**, 203 (1944).
28. *J. Waser, R. M. Badger et V. Schomaker*; J. Chem. Phys., **14**, 43 (1946).
29. *H. C. Brinkman et J. J. Hermans*; J. Chem. Phys., **17**, 574 (1949).
30. *R. Krishnan*; Proc. Indian Acad. Sci., **7A**, 98 (1938) et travaux précédents.
31. *S. D. Gehman et J. E. Field*; J. Ind. and Eng. Chem., **29**, 793 (1937).
32. *W. Lotmar*; Helv. Chim. Acta, **21**, 792, 953 (1938).
33. *R. Lontie*; Med. Kon. Vlaamsche Acad. Wetensch., **11**, 5 (1944).
34. *P. M. Doty et H. S. Kaufman*; J. Phys. Chem., **49**, 583 (1945).
35. *H. Kuhn*; Helv. Chim. Acta, **29**, 432 (1946).
36. *Madame G. Gavoret et M. Magat*; J. de Chim. Phys., **44**, 90 (1947).
37. *E. Frisman et V. Tsvetkov*; J. Exptl. Theor. Phys. U.R.S.S., **18**, 126 (1948); Chem. Abstr., **42**, 6204 (1948).
38. *P. M. Doty*; J. Polymer Sci., **3**, 750 (1948).
39. *P. M. Doty et S. J. Stein*; J. Polymer Sci., **3**, 763 (1948).
40. *A. Einstein*; Ann. der Phys., **19**, 289 (1906).
41. *S. Arrhenius*; Z. f. Phys. Chem., **1**, 285 (1887).
J. Duclaux et E. Wollman; Bull. Soc. Chim., **27**, 417 (1920).
42. *H. M. Hulburt, R. A. Harman, A. V. Tobolsky et H. Eyring*; Ann. N.Y. Acad. Sci., **44**, 371 (1943).
43. *C. Sadron*; J. Polymer Sci., **3**, 812 (1948).
44. *W. Kuhn*; Z. f. phys. Chem., A **161**, 1 (1932).
45. *M. L. Huggins*; J. Chem. Phys., **42**, 911 (1938), **43**, 439 (1939).

46. J. J. Hermans; *Kolloid-Z.*, **106**, 22 (1944).
 47. H. A. Kramers; *Physica*, **11**, 1 (1944); *J. Chem. Phys.*, **14**, 415 (1946).
 48. W. Haller; *Kolloid-Z.*, **56**, 257 (1931).
 49. H. Staudinger et W. Heuer; *Ber.*, **63**, 222 (1930).
 50. R. Houwink; *J. f. prakt. Chem.*, **157**, 15 (1940).
 51. H. C. Brinkman; *Proc. Kon. Ned. Acad.*, **50**, 618, 821 (1947); *Physica*, **13**, 447 (1947).
 52. P. Debije et A. M. Bueche; *J. Chem. Phys.*, **16**, 573 (1948).
 53. J. G. Kirkwood et J. Riseman; *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948).
 54. E. D. Kunst; *C. R.* **227**, 837 (1948).
 55. P. Peyrot; *C. R.* **203**, 1512 (1936).
 56. P. Debije; Journées Langevin-Perrin, Paris, oct. 1948.
 57. R. Simha; *J. Polymer Sci.*, **3**, 227 (1948).
 58. P. J. Flory; *J. Chem. Phys.*, **17**, 303 (1949).
 59. A. Peterlin; Journées Langevin-Perrin, Paris, oct. 1948.
 60. J. J. Hermans; *J. Polymer Sci.* (à paraître).
 61. P. Outer et B. H. Zimm; (à paraître).
 62. T. Alfrey, A. Bartovics et H. Mark; *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1557 (1942).
 63. P. J. Flory; *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
 64. M. L. Huggins; *J. Appl. Phys.*, **10**, 700 (1939).
 65. A. M. Bueche; *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1452 (1949).
 66. H. Benoit; *J. Polymer Sci.*, **3**, 376 (1948).
 67. H. Benoit et C. Sadron; *J. Polymer Sci.*, **4**, 473 (1949).
 68. A. Goldberg, W. P. Hohenstein et H. Mark; *J. Polymer Sci.*, **2**, 503 (1947).
 69. T. Alfrey, A. Bartovics et H. Mark; *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2319 (1943).
 70. A. P. Kemp et H. Peters; *J. Ind. and Eng. Chem.*, **34**, 1097 (1942).
 71. J. M. Wilson; *J. Chem. Phys.*, **17**, 217 (1949).
 72. W. L. Schneider, W. C. Carter, M. Magat et C. P. Smyth; *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 959 (1945).
 73. S. Glasstone, K. J. Laidler et H. Eyring; „The theory of rate processes”, New York, 1941.
 74. E. D. Kunst; *Nature*, **164**, 535 (1949).
 75. E. D. Kunst; Intern. Colloquium on Macromolecules, Amsterdam, sept. 1949 (à paraître *Rec. Trav. Chim.*).
 76. P. J. Flory; *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 372 (1943).
 77. T. G. Fox Jr. et P. J. Flory; *J. Phys. and Coll. Chem.*, **53**, 197 (1949).
 78. R. L. Scott, W. C. Carter et M. Magat; *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 220 (1949).
 79. R. H. Ewart, C. P. Roe, P. Debije et J. R. McCartney; *J. Chem. Phys.*, **14**, 687 (1946).
 80. J. G. Kirkwood et R. J. Goldberg; *J. Chem. Phys.* (à paraître).
 81. R. L. Scott; *J. Chem. Phys.*, **17**, 268 (1949).
 82. M. Magat; *J. de Chim. Phys.*, **46**, 344 (1949).
 83. G. Scatchard, S. E. Wood et J. M. Mochel; *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1957 (1946).
 84. A. Dobry; *J. de Chim. Phys.*, **35**, 387 (1938).
 85. J. Desmaroux; *Mémorial des Poudres*, **28**, 265 (1931).
 86. J. W. Breitenbach et H. P. Frank; *Monatsh.*, **76**, 282 (1946).
-

RESUME.

Les travaux de *Debije*, *Zimm* et d'autres ont montré que le phénomène de la diffusion de la lumière permet d'étudier les propriétés des molécules en solution et en particulier de déterminer leurs poids moléculaires et leurs dimensions.

Il nous a paru intéressant d'étudier certaines des applications de cette méthode, en particulier sur les solutions macromoléculaires.

Dans la première partie de ce travail on donne un aperçu des formules les plus importantes dont on aura besoin dans la suite, avec le schéma de leur dérivation. Le deuxième coefficient du viriel, qui exprime les effets d'interaction entre les molécules est examiné plus en détail.

On discute les différentes théories de la viscosité des solutions macromoléculaires: les théories de la particule équivalente et de la chaîne perméable et surtout les nouvelles théories de la particule imparfaitement perméable, selon *Brinkman*, *Debije* et *Bueche*, et selon *Kirkwood* et *Riseman*.

Un appareil a été construit pour la mesure de l'intensité de la lumière diffusée par des solutions sous différents angles, comportant comme élément sensible une cellule photoélectrique à multiplication d'électrons, reliée sans amplification extérieure à un microampère-mètre sensible. Ce système permet de mesurer des turbidités de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1} avec une précision de 1 % environ. Comme étalon de travail on se sert d'un bloc de verre, dont la turbidité a été déterminée au préalable par comparaison avec du toluène pur.

Avec cet appareil on a mesuré les poids moléculaires et les dimensions des molécules de plusieurs fractions de polystyrène à différentes températures et dans différents solvants.

On trouve que pour un poids moléculaire donné, les dimensions de la molécule sont fonctions uniquement du deuxième coefficient du viriel, quelle que soit la température, et on en conclut que le coefficient de température des barrières de potentiel qui s'opposent à la rotation libre à l'intérieur des molécules est très faible, et qu'en conséquence ces barrières ne peuvent pas être d'un caractère sinusoïdal.

En comparant les dimensions des molécules de poids moléculaires différents dans un même bon solvant, on trouve que R^2 , le carré moyen de la distance entre les extrémités de la chaîne, est proportionnel au

poids moléculaire comme le prévoit la statistique de la molécule en pelote.

Pour un polystyrène de poids moléculaire 1 000 000 dans le benzène la valeur de R est de 1120 Å, en bon accord avec les valeurs trouvées par d'autres auteurs.

On constate qu'il n'y a pas de différence en dimensions entre des polystyrènes de provenance différente.

On a essayé de relier les dimensions et les poids moléculaires mesurés aux viscosités intrinsèques, afin de vérifier les théories de la viscosité des solutions macromoléculaires.

Le fait qu'on travaille dans différents solvants permet d'étudier non seulement la relation entre viscosité intrinsèque et poids moléculaire, comme l'ont fait tous les auteurs précédents, mais aussi sa dépendance des dimensions moléculaires à poids moléculaire constant.

Ce procédé permet un contrôle plus probant des théories et on n'est plus obligé de postuler des relations définies entre poids moléculaire et dimensions, qui peuvent n'être pas valables.

On arrive aux conclusions suivantes:

1°. La théorie de *Brinkman* et de *Debye* et *Bueche*, partant du modèle d'une sphère perméable de densité uniforme, ne peut représenter les résultats expérimentaux qu'après l'introduction d'un facteur arbitraire, qu'il est impossible d'expliquer théoriquement.

2°. La théorie de *Kirkwood* et *Riseman*, partant du modèle de la chaîne en pelote, probablement plus conforme à la réalité, traduit les résultats expérimentaux d'une manière satisfaisante. Même des extrapolations assez poussées donnent encore des résultats plausibles.

Pour le rayon d'un segment de la chaîne (groupement monomère, considéré comme une sphère) on trouve 0,1 Å, valeur manifestement trop faible. Ce désaccord pourrait être dû au manque de validité de la loi de *Stokes* à l'échelle moléculaire; en choisissant autrement les segments, on peut trouver des rayons plus proches de la réalité.

Une discussion de quelques mesures sur des fractions de polyisobutylène conduit à des résultats analogues en tous points, sauf en ce qui concerne la dépendance des dimensions moléculaires du second coefficient du viriel A_2 . Ici, une légère augmentation des dimensions quand la température monte (A_2 étant constant), indiquerait l'existence de barrières de potentiel favorisant la position *cis*, dont le coefficient de température n'est pas négligeable.

Pour cette substance la valeur de R pour un poids moléculaire 1 000 000 dans le *n*-heptane est de 1340 Å.

La théorie de *Kirkwood* et *Riseman* explique ici encore d'une

manière satisfaisante les relations entre viscosité intrinsèque, poids moléculaire et dimensions moléculaires.

Finalement les mesures dans des solvants mixtes ont été discutées à l'aide de la notion de l'adsorption préférentielle du solvant par le polymère dans des systèmes polymère-solvant-précipitant. Ce phénomène se produit par exemple dans le système polystyrène-benzène-éthanol et dans beaucoup d'autres systèmes analogues. Il est absent notamment dans le système polystyrène-benzène-*n*-hexane ou des systèmes analogues, où le benzène est remplacé par d'autres bons solvants.

En combinant une théorie de la diffusion de la lumière dans les systèmes ternaires de *Kirkwood* et *Goldberg* avec les formules de *Scott* pour l'enthalpie libre partielle des trois composants dans ces systèmes, on peut donner une explication semi-quantitative du comportement différent des différents précipitants.

SAMENVATTING.

De onderzoeken van *Debye*, *Zimm* en anderen hebben aange-
toond, dat het mogelijk is met behulp van de lichtverstrooiing de
eigenschappen van moleculen in oplossing te bestuderen, en meer in
het bijzonder hun molecuulgewicht en afmetingen te bepalen.

Het leek dus interessant enige toepassingen van deze methode op
oplossingen van macromoleculen te bestuderen.

In het eerste deel van dit onderzoek wordt een overzicht ge-
geven van de belangrijkste formules die betrekking
hebben op de lichtverstrooiing door oplossingen van macromoleculen,
met hun schematische afleiding. De tweede viriaalcoëfficiënt, die een
maat is voor de wisselwerking tussen moleculen wordt besproken.

De verschillende theorieën voor de viscositeit van
oplossingen van macromoleculen worden besproken, en wel: de theorie
van het equivalente deeltje, van het volledig doorspoelde kluwen, en
in het bijzonder de nieuwe theorieën van het onvolledig doorspoelde
deeltje, volgens *Brinkman*, *Debye* en *Bueche* en volgens *Kirkwood*
en *Riseman*.

Een apparaat voor het meten van de intensiteit van het
door oplossingen onder verschillende hoeken verstrooide licht wordt
beschreven. Lichtgevoelig element is een photoëlectrische cel met
electronenvermenigvuldiging, die zonder uitwendige versterking aan
een gevoelige microampèremeter verbonden is. Hiermee kan een tur-
biditeit van de orde van 10^{-3} cm^{-1} met een nauwkeurigheid van on-
geveer 1 % gemeten worden. Als vergelijkingsobject dient een glas-
blok, waarvan de turbiditeit bekend is door vergelijking met zuiver
tolueen.

Met dit apparaat zijn molecuulgewicht en afmetingen bepaald van
verscheidene polystyreen-fracties, bij verschillende temperaturen
en in verschillende oplosmiddelen.

Het blijkt, dat voor een bepaald molecuulgewicht de afmetin-
gen van het molecuul uitsluitend afhangen van de tweede
viriaalcoëfficiënt, ongeacht de temperatuur, waaruit volgt, dat de
temperatuurscoëfficiënt van de potentiaaldrempels die de vrije draai-
baarheid in het molecuul in de weg staan zeer gering is en dat dien-
tengevolge deze drempels niet sinusoïdaal van de draaiingshoek
kunnen afhangen.

Bij vergelijking van de afmetingen van moleculen met verschillend

molecuulgewicht, in hetzelfde goede oplosmiddel, blijkt, dat R^2 , het gemiddeld kwadraat van de afstand tussen de ketenuiteinden, evenredig is met het molecuulgewicht, in overeenstemming met de theorie van het statistisch kluwen.

R bedraagt $1120 \text{ \AA}$ voor een polystyreen van molecuulgewicht 1 000 000 in benzeen, in goede overeenstemming met door anderen gevonden waarden. Een verschil in afmetingen tussen moleculen van polystyrenen van verschillende herkomst werd niet gevonden.

Er werd getracht een verband te leggen tussen de gemeten afmetingen en molecuulgewichten en de intrinsieke viscositeit, teneinde de geldigheid der verschillende viscositeitstheorieën te toetsen.

Door in verschillende oplosmiddelen te werken, kan men bestuderen hoe de intrinsieke viscositeit van de afmetingen der moleculen afhangt bij constant molecuulgewicht, in tegenstelling met de tot nog toe steeds gevolgde methode, waarbij slechts de betrekking tussen intrinsieke viscositeit en molecuulgewicht in een bepaald oplosmiddel wordt onderzocht.

Hierdoor is een strenger toetsing der verschillende theorieën mogelijk en men behoeft niet uit te gaan van een bepaalde betrekking tussen molecuulgewicht en afmetingen, die misschien slechts beperkte geldigheid bezit.

Uit het onderzoek blijkt het volgende:

1^o. De theorie van *Brinkman* en van *Debye* en *Bueche*, die uitgaat van het model van een doorstroomde bol van uniforme dichtheid, kan de experimenten slechts weergeven na invoering van een niet door de theorie verklaarde numerieke factor.

2^o. De theorie van *Kirkwood* en *Riseman*, die uitgaat van het statistisch kluwen-model, dat waarschijnlijk een betere voorstelling van de werkelijkheid geeft, is in bevredigende overeenstemming met het experiment. Zelfs bij vrij vergaande extrapolatie verkrijgt men nog redelijke resultaten.

Voor de straal van een keten-segment (monomere groep als bol beschouwd) vindt men $0,1 \text{ \AA}$, dus een veel te lage waarde. Dit zou toegeschreven kunnen worden aan een falen van de wet van *Stokes* op moleculaire schaal; door de segmenten anders te kiezen kan men tot redelijker waarden voor deze straal komen.

Uit enige metingen aan polyisobuteenfracties kunnen gelijksoortige gevolgtrekkingen worden gemaakt. Het belangrijkste verschil met polystyreen is, dat hier de afmetingen der moleculen een geringe vergroting ondergaan bij temperatuursverhoging (bij constante waarde

van A_2 , de tweede viriaalcoëfficiënt). Dit zou wijzen op de aanwezigheid van potentiaaldrempels die de *cis*-positie in de weg staan, met een niet te verwaarlozen temperatuurscoëfficiënt.

In dit geval is $R = 1340 \text{ \AA}$, voor een polyisobuteen van molecuulgewicht 1 000 000 in *n*-heptaan.

Ook hier geeft de theorie van *Kirkwood* en *Riseman* de betrekkingen tussen intrinsieke viscositeit, molecuulgewicht en afmetingen op bevredigende wijze weer.

Tenslotte worden enige metingen in gemengde oplosmiddelen besproken, waarbij de selectieve adsorptie van het oplosmiddel door het polymeer in systemen polymeer-oplosmiddel-precipitanten ter sprake komt. Deze treedt bijvoorbeeld op in het systeem polystyreen-benzeen-aethanol en vele analoge systemen, maar is merkwaardig genoeg afwezig in het systeem polystyreen-benzeen-*n*-hexaan, of analoge systemen, waarin de benzeen door een ander goed oplosmiddel vervangen is.

Door combinatie van een theorie van *Kirkwood* en *Goldberg* voor de lichtverstrooiing in ternaire mengsels met de formules van *Scott* voor de partiele vrije enthalpie der drie componenten in zulke systemen, gelukt het een semi-quantitatieve verklaring te geven van het verschillend gedrag der verschillende precipitantia.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Étude optique des surfaces par la méthode du contraste de phase.

Vu et approuvé:

Paris, le 15 Décembre 1949.

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences

L'Assesseur

Robert LEVY.

Vu

et Permis d'imprimer:

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Le Vice President du Conseil
de l'Université de Paris

R. FABRE

